Aus dem Zahnärztlichen Institut der Universität Zürich, technische Abteilung
Leiter: Prof Dr. med. h. c. A. Gysi

Chemisch-physikalisch-technologische Untersuchung und Prüfung von Gips und seine Verwendung in der Zahnheilkunde

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der Zahnheilkunde an der hohen medizinischen Fakultät der Universität Basel

Vorgelegt von

WILLY SCHACKE

Zahnarzt, von BASEL

Buchdruckerei Berichthaus — Zürich

1927

Von der medizinischen Fakultät Basel genehmigt
auf Antrag von Prof. Dr. phil. O. Müller.

Erschienen in der Schweiz. Monatsschrift für Zahnheilkunde,
Bd. XXXVII, Heft 5, 1927.

Aus dem Zahnärztlichen Institut der Universität Zürich, technische Abteilung
Leiter: Prof Dr. med. h. c. A. Gysi

Chemisch-physikalisch-technologische Untersuchung und Prüfung von Gips und seine Verwendung in der Zahnheilkunde

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der Zahnheilkunde an der hohen medizinischen Fakultät der Universität Basel

Vorgelegt von

WILLY SCHACKE

Zahnarzt, von BASEL

Buchdruckerei Berichthaus — Zürich

1927

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meiner lieben Mutter

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546707_0021

Aus dem Zahnärztlichen Institut der Universität Zürich, technische Abteilung.
(Leiter: Prof. Dr. med. h. c. A. Gysi.)

Chemisch-physikalisch-technologische Untersuchung und Prüfung von Gips und seine Verwendung in der Zahnheilkunde.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde der Zahnheilkunde der hohen medizinischen Fakultät der Universität Basel

Vorgelegt von
Willy Schacke, Zahnarzt,
von Basel

Von den bei der Anfertigung einer Kautschukprothese meist verwendeten Hilfsmaterialien nimmt wohl der Gips die erste Stelle ein. Dank seiner wertvollen Eigenschaften, mit Wasser angerührt in kurzer Zeit zu erhärten, ist es ermöglicht, eine getreue Wiedergabe der Verhältnisse des Mundes durch den Abdruck und dem daraus hergestellten Modelle zu gewinnen. Auf diesem, die Kieferverhältnisse repräsentierenden Positivum bauen wir die anzufertigende Prothese auf und teilen damit dem ungeformten Kautschuk während dessen Vulkanisation das getreue Formennegativum mit. Soll die gewonnene Prothese im Munde passen, so setzt dies unter anderem natürlich eine vollkommene Formbeständigkeit des Modells voraus. Es hat aber nicht an Stimmen gefehlt, die immer und immer wieder darauf aufmerksam machten, daß der Gips nicht absolut formbeständig sei, sondern zuweilen so-

gar recht große Formveränderungen erleide. Die Summe aller Kritiken verdichteten sich auf der Tatsache, daß der Gips sich nach dem Erstarren veränderte und damit Differenzen schaffte, die ein genaues Herstellen und Passen der Prothese verhindern. Auch der Umstand, daß der Gips nicht konstant gleich hart bleibe, insbesondere während der Vulkanisation an Festigkeit sehr einbüße, wurde mit verantwortlich gemacht. Daß gerade darin sicher eine Fehlerquelle liegt, wird jeder, der schon selbst vulkanisierte, zugeben müssen, denn es ist außerordentlich leicht konstatierbar, daß die Härte des Gipses durch die Vulkanisation sehr in Mitleidenschaft gezogen wird, also gerade in dem Moment, während welchem wir am meisten auf seine Formbeständigkeit bauen.

Von der Härte und Widerstandsfähigkeit des Gipses vor und nach der Vulkanisation, über die Höhe seiner Beanspruchung auf Druck durch das Kautschukpressen und durch die große Ausdehnungsfähigkeit des zu vulkanisierenden Kautschuks selbst liegen erst ganz wenige Arbeiten vor. Es erschien mir daher wünschenswert, im folgenden einmal die für die Praxis doch so wichtigen Verhältnisse zu untersuchen, Vor- und Nachteile einander gegenüberstellend, vorhandene Mängel versuchen zu eliminieren und Wege zu finden, die unter Berücksichtigung der chemisch-physikalischen Eigenschaften des Gipses ermöglichten, die guten Eigenschaften des Materials unseren Anforderungen zweckdienlich zu machen.

Neben dieser schärfer umschriebenen Fragestellung sollen auch alle sonst wahrgenommenen Veränderungen, die der Gips durch die Hydratation erfährt, berücksichtigt werden, und so enthält die vorliegende Arbeit auch Angaben über die Beeinflussung der Abbindungsgeschwindigkeit und über die Erscheinungen, die sich während und nach dem Abbinden zeigen, ferner über die Möglichkeiten, Gips zu härten, und solche über künstliche Gipse, die sog. «Artificial stone».

*

Naturvorkommen.

Unter den Mineralien, welche uns die Natur in so reichem Maße liefert, nimmt der Gips nicht die letzte Stelle ein. Das massenhafte Vorkommen dieses Minerals mußte naturgemäß schon frühzeitig auf die Verwendung und die Ausnutzung desselben hinleiten, Die Bestrebungen, diese reichen Schätze dienstbar zu machen, haben denn auch einen weiten Kreis gezogen, so daß Gips heute einer der meistbenützten Stoffe geworden ist. In der Natur kommt er als Gipsstein und als Anhydrit vor. Beide gewöhnlich an demselben Orte nebeneinander, oder letzteres wird von diesem überlagert. Beide bilden größere zusammenhängende Felsmassen, die frisch angebrochen in Farbe und Beschaffenheit der Bruchflächen besondere Eigentümlichkeiten aufweisen. Die zutage liegenden Schichten bestehen immer aus Gipsstein, rein in Farbe und Bruch; dort wo er aber der Witterung länger ausgesetzt war, ist er zerfallen und sieht schmutzig grau aus.

Aller Gipsstein enthält als wesentlichen Bestandteil das Kalziumsulfat mit 20,9% Kristallwasser. In reinstem Zustande besteht er ausschließlich daraus, ist farblos und durchsichtig und kristallisiert im monoklinen System. Er kann aber Verunreinigungen enthalten von Ton, Schiefer, Sand und Anhydrit. Nach rein äußerlichen Merkmalen teilt man daher den Gipsstein ein in folgende Hauptarten:

Gipssteinkristalle;
Gipsspat;
blätteriger, faseriger, körniger Gipsstein;
dichter Gipsstein;
Gipserde.

Zur Unterscheidung des Gipses von anderen Mineralien dienen seine *Spaltbarkeit* in der Längsachse zu dünnen, glänzenden, biegsamen, aber nicht elastischen Blättchen, seine *Härte*, die größer ist als die des Talks, aber geringer als die des Kalkspats; sein *spezifisches Gewicht* von 2,3, das für jeden reinen Gipskristall gilt und im besonderen zur Unterscheidung vom schwereren Anhydrit dient, und sein *Verhalten gegen*

Säuren, im besonderen gegen Salz-, Salpeter-, Schwefel- und Essigsäure, mit welchen Gips nicht aufbraust.

Gipssteinkristalle kommen einzeln, schön mit wohldefinierten Kanten, oder verwachsen als sog. «Zwillinge», als fußlanger Kristall etwas wellenförmig gekrümmt, oder als Gruppe nadelförmiger Kristalle vor.

Gipsspat, blätteriger, faseriger, körniger Gipsstein kommen als farblose Platten, Fasern oder Körner (Alabaster) mit unregelmäßiger Begrenzung vor.

Dichter Gipsstein oder gewöhnlicher Gipsstein läßt sein kristallinisches Gefüge am wenigsten erkennen. Wegen seines massenhaften Vorkommens ist er der hauptsächlichste Rohstoff für die Herstellung der von uns verwendeten gebrannten Gipse.

Gipserde beherbergt so viele Verunreinigungen, daß sie für die Industrie nicht mehr in Frage kommt und in der Landwirtschaft als Düngemittel noch Verwendung findet.

Der in der Natur vorkommende Anhydrit ist ein Kalziumsulfat ohne Kristallwasser. Anhydritkristalle finden sich aber selten, sind ziemlich klein und kristallisieren im rhombischen System. Anhydrit ist härter als Gipsstein, sein spez. Gewicht ist 2,9 und läßt sich deshalb im Gewicht von Gipsstein schon mit der Hand abschätzen. Besonderes Interesse beansprucht sein Verhalten gegen Wasser. Darin wird es erst in geringer Menge gelöst, bei längerer Berührung mit Wasser nimmt es dieses aber als Kristallisationswasser auf, und zwar gerade so viel, als dadurch Gipsstein entsteht. Das Fortschreiten dieser Umwandlung wird dadurch gefördert, daß der neugebildete Gipsstein einen größeren Raum beansprucht als das Anhydrit, aus dem er entstanden ist. Das Gestein wird also von dem anfänglichen Rißchen aus allmählich weiter zersprengt und infolge zunehmender Umwandlung aufgebläht. Diese Umwandlung geht mit elementarer Kraft vor sich und verursacht große Veränderungen in der Lage der Gebirgsmassen, so daß man verstehen kann, daß man früher den Gipsstein als vulkanischen Ursprungs bezeichnete.

Aus dem Gipsstein wird durch das sog. Brennen der von uns und von der Industrie im allgemeinen verarbeitbare Gips

gewonnen. Wie aus den Untersuchungen von *Hehl* hervorgeht und weiter unten noch dargetan werden soll, hängt die Qualität des von uns verwendeten gebrannten Gipses unter anderem auch sehr von der Güte des Rohmaterials ab.

Gipsbrennen.

Die von uns so geschätzten Eigenschaften des Gipses, mit Wasser vermengt rasch zu erhärten, erhält er aber erst, wenn das Gestein einem Brennprozeß unterworfen worden ist. Der Gipsstein ist ein Dihydrat mit der Formel $Ca\,SO_4 \cdot 2\,H_2O$. Die Veränderungen, die er beim Erhitzen erleidet, beruhen in erster Linie auf der Austreibung eines Teils seines Kristallwassers. Bei einer Temperatur von 120° bis 130° C verliert er $^3/_4$ davon und verwandelt sich in ein Hemihydrat der Formel $Ca\,SO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, den sog. Stuckgips. Diese Umwandlung geht schon unter 120° C vor sich, nur entsprechend langsamer. *Van 't Hoff* hat den Umwandlungspunkt bei 107,3° C festgestellt, unterhalb welchem das Dihydrat beständig ist und sich bei Überschreitung dieser Temperatur in Hemihydrat verwandeln muß. Die Austreibung der $^3/_4$ Teile des chemisch gebundenen Wassers geht ziemlich leicht vor sich, währenddem die Austreibung des letzten Viertels bedeutend schwerer ist. Schon *Lavoisier* beobachtete diese Resistenz, und *Le Chatelier* weist darauf hin, daß das letzte Molekül Wasser auszutreiben erheblich höhere Temperatur verlange. Steigert man daher die Temperatur auf 200° bis 300° C, so wird noch mehr Wasser ausgetrieben. Der so gewonnene Gips nimmt beim Anrühren wohl Wasser auf, aber die Fähigkeit zu erstarren hat er verloren, er wird als totgebrannter Gips bezeichnet. Diese Erscheinung erklärt *Ostwald* damit, daß die Bildungskeime der Gipskristalle, also Spuren von noch unzersetztem, abbindungsfähigem Gips bei der hohen Temperatur des Brennens vernichtet worden seien. Diese Hypothese hat *Rohland* als unzulänglich erklärt. Er nimmt dagegen an, daß totgebrannter Gips eine Bildung geschlossener Molekularkomplexe darstelle, die die Reaktionslosigkeit bedingen. Erst durch noch höhere Temperaturen sollen diese Komplexe wieder gesprengt werden

können und es müßte gegebenenfalls die Abbindungsfähigkeit wieder kommen. Und in der Tat stellt sich das Abbindungsvermögen wieder ein beim Erhitzen des Gipssteins auf über 500° C; es entsteht eine weitere Modifikation, der Estrichgips, der im Bauhandwerk eine so große Rolle spielt. Durch diese hohe Temperatur müßten *Ostwalds* Bildungskeime natürlich erst recht zugrunde gegangen sein; daß sich das Abbindungsvermögen aber wieder einstellt, zeigt, daß seine Annahme zur Erklärung nicht ausreicht. Wird der Gipsstein noch mehr erhitzt, auf Temperaturen von über 600° C, so verliert der Gips definitiv sein Abbindungsvermögen, da nach *Rohland* das Gestein sich zersetzt und nach *Moye* nur Ätzkalk zurückbleibe.

In praxi verhält sich das Gipsbrennen jedoch nicht ganz so einfach. Zum Brennen eignet sich vor allem nur reiner Gipsstein, er darf keine Verunreinigungen enthalten, vor allem kein Anhydrit, noch Sand, Kalk, Ton oder Schiefer. Wenn sich solche Verunreinigungen, die sich eben mit dem dichten Gipsstein zusammenfinden, dennoch mit einschleichen, so hat das zur Folge, daß das gewonnene Produkt minderwertig wird. Obwohl der Gipsstein bereits bei 107° bis 130° C sich in Stuckgips verwandelt, so wird im technischen Großbetrieb doch eine erheblich größere Temperatur angewandt. Dies rechtfertigt sich mit dem Umstande, daß der Betrag der Verdampfungswärme des Kristallwassers stetsfort aus einem Wärmeüberschuß ersetzt werden muß. So werden heute im technischen Betriebe Brenntemperaturen von 150° bis 220° C angewandt, Temperaturen, bei denen der Gips totgebrannt wird, wenn man die Brenndauer nicht entsprechend kürzt. Die Anwendung höherer Temperaturen verfolgt den Zweck, die Brenndauer zu kürzen. So brennt man heute Gipsstein auf 150° C während 36 Stunden, 180° C während 24 Stunden und 220° C während 2 Stunden zu Gips. *Von Glasenapp* kommt an Hand von Untersuchungen dazu, noch höhere Temperaturen zu fordern, denn er hat festgestellt, daß die durch das Abbinden entstandenen Dihydratkristalle um so größer ausfielen, um so höher die Brenntemperatur war. Er verspricht sich also von dem bei höherer Temperatur gebrannten Gipsstein ein härteres Produkt. Brennhöhe, Brenndauer und be-

sonders auch die Art des Brennens sind für die Qualität des Gipses, wie auch *Hehl* nachgewiesen hat, ganz bestimmt von Bedeutung. Ob der für uns erzeugte Gips aber im Schachtofen, Kuppelofen, Kammerofen, Kesselofen, Trommelofen, Drehofen oder im Kocher hergestellt wurde, ist für den Gips weniger kennzeichnend als die Art der Wärmeübertragung in diesen Öfen auf den Gipsstein. Diese Öfen unterscheiden sich denn auch nur darin voneinander, daß die einen die Wärme direkt, die anderen indirekt übertragen. Der Brennofen sollte allgemein einfach der Forderung genügen, aus dem Gipsstein einen Stuckgips zu brennen, der genau durch und durch nur noch ein Molekül Wasser enthält. Diese Forderung ist leider bis heute noch unerfüllbar, denn während beim Brennen ein Teil des Gipssteins schon in die sog. totgebrannte Modifikation übergegangen ist, entzieht sich ein anderer Teil noch der Entwässerung. Solche Unregelmäßigkeiten zeigen sich besonders bei solchen Brennöfen, in denen das Brenngut mit dem Feuer direkt in Berührung kommt, wobei zudem noch die Gefahr der Verunreinigung durch Ruß und der Veränderung durch Absorption von Kohlengasen besteht. Aber auch die Öfen mit indirekter Wärmeübertragung genügen der Forderung nicht ganz. So enthält z. B. ein zu diesen Untersuchungen benützter Gips, der im Kocher hergestellt, also durch indirekte Wärmeübertragung gebrannt wurde, theoretisch:

70% $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$		Hemihydrat,
12% $CaSO_4$	<	lösliches Anhydrit, Estrichgips mit prakt. noch 0,5% H_2O;
10% $CaSO_4$ (?Wasser)		sog. totgebrannter Gips;
8% $CaSO_4 \cdot 2H_2O$		Dihydrat.

Die Zahlen dieser Analyse schwanken sehr, je nach Brennhöhe, Brenndauer und Alter des gebrannten Materials. Solche Produkte, die einerseits noch ungebrannte, anderseits schon totgebrannte Bestandteile enthalten, haben natürlich bestimmten Einfluß auf die Hydratation, das Erstarren, auf die Erscheinungen beim Abbinden und insbesondere auf die Härte des abgebundenen Gipses. Daß die gewonnenen Produkte im allgemeinen aber dennoch brauchbar sind, liegt daran, daß die

aktive Masse, welche die Kristallisation einleitet, nur sehr gering sein muß. Ihre Reaktionsfähigkeit gegenüber Wasser wird aber um so größer, je feiner verteilt die Masse, resp. je größer die Mahlfeinheit des gebrannten Gipses ist. Brennhöhe, Brenndauer, die Art des Brennens, resp. Ofen, aus dem das Brenngut hervorgeht, und Mahlfeinheit sind, wie weiter unten noch dargetan werden soll, für die Qualität des Materials sehr von Bedeutung. Bevor wir aber darauf eintreten, müssen wir uns noch mit den chemisch-physikalischen Eigenschaften des Rohmaterials wie des gebrannten Gipses bekanntmachen.

Chemisch-physikalische Eigenschaften des Gesteins.

Der Gipsstein ist seiner chemischen Natur nach ein Kalziumsulfat und findet sich in der Natur schon in zwei Modifikationen: als Dihydrat und als Anhydrit (Anhydrit ist in diesem Falle, wie auch *Schoenbeck* betont, als Eigenname aufzufassen).

1. Das Dihydrat $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, kristallisiert im monoklinen System, hat nach der von *Mohs*schen Skala eine Härte von 2, ein spez. Gewicht von 2,32 bei 25° C nach *Van't Hoff* und eine Wasserlöslichkeit nach *Hullet* von

2,22 bei 0° C,
2,65 bei 37° C,
2,05 bei 100° C, pro 1 l Wasser.

Sie zeigt also ein Maximum bei 37° C.

In chemisch reinem Zustande enthält Gipsstein:

79,1% Kalziumsulfat,
20,9% Kristallwasser.

Der für gewöhnlich verwendete Gipsstein zeigt folgende Analyse:

Wasser	19,23
Silikate	0,03
Magnesiumoxyd . . .	—
Kalziumoxyd	33,60
Schwefelsaurer Anhydrit	47,21

Die Wasserlöslichkeit des Dihydrates ist bei Zusatz verschiedener Salze und Säuren zum Lösungswasser zum Teil ganz bedeutend erhöht. Nach *Moye* soll eine 14% Kochsalzlösung bei Zimmertemperatur etwa 9,0 g Gipsstein lösen. Genauere Untersuchungen von *Hullet* zeigten aber, daß sich die Löslichkeit nur bis zu einer Kochsalzkonzentration von 6% erhöht, um dann mit Zunahme der Konzentration wieder abzunehmen. Eine Erklärung hierfür liegt wohl in der geringeren Dissoziation der Lösung, die mit der Konzentrationssteigerung eintritt. Mit den Sulfaten von Natrium, Kalium, Ammonium bildet das Dihydrat Doppelsalze. Durch Lösungen von Salz- und im besonderen auch durch Salpetersäure wird Gipsstein reichlicher gelöst als in reinem Wasser. Die Wasserlöslichkeit ist im besonderen aber auch von der Korngröße des Materials abhängig, und *Hullet* fand, daß dies einen bis auf 20% gehenden Einfluß ausüben kann.

Die Eigenschaft der Salze und Säuren, die Wasserlöslichkeit des Gipses zu erhöhen, wird auf Bildung leichtlöslicher Doppelsalze zurückgeführt. Bringen wir Gips in Wasser, so wird er zum kleinsten Teil in Dissoziation gehen:

$$Ca\,SO_4 \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + SO_4''.$$

Der Dissoziationsgrad hängt neben der Natur des Stoffes von dessen Konzentration, der Temperatur und dem Lösungsmittel ab. Da die Löslichkeit gering ist, wird auch die Masse des in Dissoziation gehenden gering sein. Bringen wir nun aber eine Kochsalzlösung hinzu, so erhöhen wir die Zahl und Art der Ionen.

$$Ca\,SO_4 \rightleftarrows Ca^{\cdot\cdot} + SO_4'' + 2\,Na^{\cdot} + 2\,Cl' = Ca\,Cl_2 + Na_2SO_4.$$

Es wird sich eine geringe Menge Kalziumchlorid und Natriumsulfat bilden. Diese beiden Salze können aber nur dann entstehen, wenn zugleich undissoziiertes Kalziumsulfat in Lösung geht Die weitere Lösung folgt also einfach dem Massenwirkungsgesetz.

Bringen wir jetzt aber statt Kochsalz Kalium Sulfatlösung hinzu, so sollte man nach dem Massenwirkungsgesetz eine Löslichkeitsverminderung erwarten, da ja eine Erhöhung der

SO_4''-Ionenkonzentration stattfindet. *Orlow* hat gezeigt, daß hier die Erklärung der Doppelsalzbildung nicht ganz ausreicht und wir in der Lösung Bildung komplexer Ionen annehmen müssen, denn auch bei K_2SO_4-Zusatz wird die Löslichkeit des Gipses erhöht. Dies ist nach *Orlow* nur möglich durch Bildung des komplexen Ions $Ca(SO_4)_2''$ folgenderweise:

$$Ca^{\cdot\cdot} + SO_4'' + 2\,K^{\cdot} + SO_4'' = 2\,K^{\cdot} + [Ca(SO_4)_2]''$$

und da dadurch die Konzentration an Kalziumionen verringert wird, muß mehr Gips in Lösung gehen.

2. Das Anhydrit $CaSO_4$? H_2O kristallisiert im rhombischen System, hat nach der von *Mohs*schen Härteskala eine Härte von 3 bis 3,5, also höher als das Dihydrat, ein spez. Gewicht von 2,9 bis 2,97 nach *Van't Hoff* und eine außerordentlich geringere Wasserlöslichkeit.

3. Das Hemihydrat $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ oder Stuckgips, der durch das Brennen von Dihydrat gewonnen wurde, hat nach *Van't Hoff* ein spez. Gewicht von 2,75, eine Wasserlöslichkeit, die abhängig ist von der Brenntemperatur des Gipssteins, dem Wassergehalte des gebrannten Gipses und der Temperatur des Lösungswassers. Auch hier zeigt sich nach *Hoffmann* ein Maximum der Löslichkeit von 0,0163 g pro 100 cm^3 Wasser und 38° C, soll aber nach *Hullet* leichter löslich sein als das Dihydrat. Das Hemihydrat kommt mehlfein gemahlen und mehr oder weniger rein weiß als Modell- oder Stuckgips in den Handel. Vermöge seiner Eigenschaften, mit Wasser angerührt zu einer harten Masse zu erstarren, bildet er für Wissenschaft und Technik ein wertvolles Produkt.

Eine zweite durch das Brennen gewonnene Modifikation, der Estrichgips, ein Anhydrid im eigentlichen Sinne des Wortes, das aber praktisch immer noch bis 0,5% Wasser enthält, hat nach *Van't Hoff* das spez. Gewicht von 2,97, also etwas höher als das Hemihydrat. Dagegen ist seine Wasserlöslichkeit geringer. Mit Wasser angerührt, bindet der Estrichgips sehr langsam ab, das Erstarrungsprodukt ist aber bedeutend härter.

Anmachwasser.

Für unsere Zwecke kommt ausschließlich das Hemihydrat, auch als Stuckgips oder kurz als Gips bezeichnete Material zur Verwendung. Zur Zubereitung des Gipsbreies wird allgemein Wasser verwendet. Die Frage, ob es überhaupt gleichgültig, welcher Art das Wasser zur Bereitung des Gipsbreies sei, soll im folgenden untersucht werden. Die diesbezüglichen Angaben in der Literatur sind recht spärlich, und doch legen Gipshandwerker und auch ein Teil unserer Fachgenossen Wert darauf, daß nur gestandenes und temperiertes Wasser zur Verwendung kommt. *Cullough* benützt nur Kalkwasser, und *Pedrotti* empfiehlt Regenwasser oder saure Milch. Nach den Veranlassungen geforscht, warum gerade gestandenes oder Regenwasser benützt werden soll, fehlen meist plausible Angaben. Die diesbezüglich angestellten Untersuchungen, in denen zur Herstellung des Gipsbreies:

gewöhnliches Leitungswasser,
temperiertes Wasser von 10° bis 45° C,
gestandenes Wasser,
gekocht und abgekühltes Wasser,
destilliertes Wasser

verwendet wurde, sollten diese Frage beantworten. Es wurden zu allen Proben dieselbe Gipsqualität und stets dasselbe Mischungsverhältnis von 100 cm^3 Wasser zu 130 g Gips genommen. An den gewonnenen Proben wurden die

Abbindungszeit,
Betrag der Expansion,
Härte

geprüft. Der Umstand, daß der Art des Lösungsmittels bislang relativ wenig Bedeutung beigemessen wurde, ließ vermuten, daß dies auch nicht von großem Einflusse sein werde. Unterschiede von Bedeutung wurden denn auch nicht gefunden, mit Ausnahme der Proben, die mit Wasser höherer Temperatur angerührt wurden. Mit steigender Wassertemperatur wurde die Abbindezeit kürzer, die Expansion größer und die Härte

bedeutend geringer. Bei allen anderen Proben betrug die Anmachwassertemperatur 17° C. Die mit Leitungs- und gestandenem Wasser angerührten Proben hatten etwas kürzere Abbindezeit als die mit gekochtem oder destilliertem Wasser angemachten. Die Expansion der verschiedenen Stücke zeigte ganz unwesentliche Schwankungen, während die Härte entgegen den Erwartungen bei gewöhnlichem Leitungswasser, gekochtem und destilliertem Wasser größer war als bei dem empirisch empfohlenen gestandenen Wasser. Zugleich wurde noch beobachtet, daß die Proben, die mit gekochtem und besonders mit destilliertem Wasser bereitet waren, ungleich schöner, porenfreier und mit scheinbar glätterer Oberfläche ausgefallen waren. Daß die Proben, die mit gewöhnlichem Leitungswasser oder gestandenem Wasser bereitet waren, kürzere Abbindungszeiten hatten als die, die mit gekochtem oder destilliertem Wasser hergestellt waren, liegt wohl daran, daß der Salz- resp. Mineralgehalt der ersteren als Katalysator in positivem Sinne wirkten. Was die Härte der Proben anbelangt, so sind die gewonnenen Resultate insofern von Bedeutung, als wir, um höchstmöglichst harte Modelle zu erhalten, nicht daran gebunden sind, das uns ins Haus fließende Wasser erst speziell zu präparieren. Jedoch sei hier gleich erwähnt, daß das Wasser in seiner «Härte» resp. Mineralgehalt von Ort zu Ort oft stark wechselt und daß mit Zunahme der «Wasserhärte», also zunehmendem Gehalt des reinen Wassers an gelösten Salzen, die Härte des abgebundenen Gipses abnimmt. Deshalb wäre vielerorts zur Modellbereitung gekochtes oder gar destilliertes Wasser vorzuziehen.

Mischungsverhältnisse.

Über die Menge des auf eine Einheit Wasser zu verwendenden Gipspulvers sind in der ganzen Literatur wenige und nicht einheitliche Angaben zu finden, und doch hängt die Güte des verarbeiteten Gipses sehr von der dem Wasser zugesetzten Gipsmenge ab. Sollen gleichzeitig mehrere Modelle gegossen werden, so wird gewöhnlich, um einem allzu raschen Erstarren vorzubeugen, weniger Gips zum Wasser zugesetzt, und ist man

pressant, so wird oft so viel hineingegeben, daß ein richtiges Vermischen schon nicht mehr möglich ist. Solche Mischungsverhältnisse können denn auch keine guten Resultate zeitigen. Je größer die Wassermenge, desto poröser und weniger widerstandsfähig sind die Modelle. Machen wir zwei Versuche mit gleicher Menge Gips, aber verschiedenen Teilen Wasser. Der zuerst bestehende Gewichtsunterschied beider Proben nach dem Mischen und Erstarren ist nach vierzehn Tagen (Proben an der Sonne getrocknet) ausgeglichen. Die beiden Stücke weisen aber dennoch nicht gleiches Volumen auf; die Probe, die mit viel Wasser resp. weniger Gips zubereitet wurde, deren Mischung also dünnflüssig war, erweist sich als viel voluminöser als die dick angerührte Probe. Daß diese Volumenzunahme in ersterem Falle nur auf Kosten der Porosität und der Festigkeit geschehen konnte, liegt auf der Hand. Welches ist denn das richtige Mischungsverhältnis?

Die Frage, wieviel Gips zu einer Einheit Wasser zugesetzt werden soll, wird verschieden beantwortet. *Schoenbeck* gibt Mischungsverhältnisse an von 1 : 2 und 2 : 3 Wasser : Gips. *Gysi* ebenfalls solche von 1 : 2 und betont, daß das richtige Mengenverhältnis von Gips zu Wasser von größter Wichtigkeit sei. Die zitierten Mengenverhältnisse stellen aber keine allgemein gültige Regel dar. Mischt man z. B. von Gipspulvern verschiedener Herkunft in Mengenverhältnissen von je 2 : 3 Proben, so werden wir zu unserer Überraschung finden, daß die einen Mischungen so dick werden, daß ein Verarbeiten überhaupt unmöglich, während andere noch so dünn bleiben, daß man überschüssiges Wasser davon abgießen könnte. *Port* und *Pedrotti* sagen deshalb mit Recht, daß die notwendigen Mengenverhältnisse erst festgestellt werden müssen, da die verschiedenen Handelsprodukte jeweils auch ein ganz verschiedenes Aufnahmevermögen für Wasser haben. Dies liegt, wie schon angedeutet, an der Steinart, an der Art des Brennens, der Brenntemperatur und der Brenndauer, resp. dem verschiedenen Wassergehalte des Hemihydrates, an der Beschaffenheit des Wassers und an dem Alter des verwendeten Gipspulvers. Wie wir sehen, hängt also das Wasseraufnahmevermögen, resp. die Mengenverhältnisse von Gips zu Wasser

von sehr vielen Faktoren ab, die uns alle meist unbekannt sind und wir deshalb das Vermischen rein gefühlsmäßig besorgen. Allgemein wird denn auch ein Gipsbrei so hergestellt, daß man zum Wasser so viel dem vom Produzenten bezogenen Gipspulver zusetzt, als nach Gutdünken für die jeweilige Verwendung gerade genug erscheint. Dabei hat man es in der Hand, die Mischung dünn oder dick zu gestalten. Wie oben erwähnt und weiter unten noch dargetan werden soll, ist eine zu dünne oder zu dicke Mischung aber mit vielen Fehlerquellen behaftet. Auf Grund vieler Untersuchungen haben *Spence* und *Gysi* eine allgemein gültige Regel aufgestellt, die dahin lautet, daß allen unerwünschten Eigenschaften des Gipses durch ein mitteldickes Gemisch am besten entgegengearbeitet wird, das zugleich eine bequeme, handliche Konsistenz darstellt. Mit dem mitteldicken Mischen des Gipses sind ihm nach dem Erstarren anhaftende, resp. sich während und nach dem Abbinden äußernde unerwünschte Eigenschaften nicht eliminiert, aber doch auf ein Minimum herabgedrückt worden. Was ist aber ein mitteldickes Gemisch? Mit Zahlen oder sonst genauen Daten läßt sich dies nicht definieren. Es besteht einfach darin, daß man dem Wasser so viel Gipspulver zustreut, bis der Wasserspiegel verschwunden und die Masse des eingestreuten Gipses, die Oberfläche bildend, gerade die letzten Reste Wasser aufgesogen hat. Das ergibt beim Umrühren das mitteldicke Gemisch. Bei den angestellten diesbezüglichen Versuchen hatte es sich gezeigt, daß von den verschiedenen Gipssorten zur Herstellung des mitteldicken Gemisches ganz verschiedene Mengen Gips pro Einheit Wasser notwendig waren, deren Betrag zwischen 130 bis 185 g auf 100 cm^3 Wasser schwankte. Bei allen noch zu beschreibenden Untersuchungen wurde das mitteldicke Gemisch als Vergleichsbasis genommen. Es erhob sich natürlich die Frage, ob dies überhaupt angängig war, denn auf den ersten Blick konnte es doch nicht gut angehen, Gipsproben z. B. auf Härte zu prüfen und miteinander zu vergleichen, wo die eine Serie in einem Mischungsverhältnis von 100 : 130, eine andere in einem solchen von 100 : 155 oder 100 : 185 hergestellt waren, das sich je nach Wasseraufnahmevermögen der betreffenden Sorte richtete. Es war doch an-

zunehmen, daß mit Zunahme des Gipsgehaltes der Mischung die Härte z. B. auch zunehmen werde, denn es mußte doch ein viel dichteres Gemisch entstehen. Einzeluntersuchungen haben denn auch ergeben, daß mit zunehmender Gipsmenge die Härte auch bedeutend zunimmt, und zwar gleichmäßig steigend bis zur Konsistenz des mitteldicken Gemisches. Wohl wurden Proben, die dicker gemischt worden sind, noch härter, aber ihre Härte, sowohl in ganzen Serien wie auch an den einzelnen Proben war dermaßen unregelmäßig, daß diese zum Vergleich gar nicht herangezogen werden konnten. Zudem war die Expansion dieser Mischungen und ihre Temperaturerhöhung während des Abbindens erheblich größer. Somit ergab sich, daß das mitteldicke Mischen aller Proben die besten, gleichmäßigsten und auch zuverlässigsten Werte ergab und ihre Einandergleichsetzung zum Vergleich Berechtigung hatte. Es wurde deshalb in den folgenden Untersuchungen darauf verzichtet, gleiches Gewicht oder Volumen der verschiedenen Sorten mit stets gleicher Wassermenge angemacht miteinander zu vergleichen, sondern vielmehr das Einheitswasseraufnahmevermögen der zu untersuchenden Sorten einander gleichgesetzt.

Herstellung des Gipsbreies.

Nach der Festlegung der Mischungsverhältnisse erhebt sich nun die Frage, wie der Gipsbrei hergestellt werden soll. Darauf antwortet die Praxis oft so, daß sie Gips löffelweise in das Wasser gibt oder gar einfach langsam so viel Wasser zufließen läßt, bis man die gewünschte Konsistenz erreicht hat. Ist zuviel Wasser zugeflossen, dann gibt man eben noch etwas Gipspulver nach oder umgekehrt. Daß ein auf diese Weise angemachter Gipsbrei erstarrt dann die sonderbarsten Eigenschaften aufweist, wie große Blasen, unvermischte Gipspulvereinschlüsse, große Expansion, verschieden harte Oberfläche usw., ist eigentlich nicht verwunderlich.

Zum Anmachen des Gipsbreies eignet sich jedes flache Gefäß, das stets peinlich sauber, insbesondere von alten Gipsresten frei sein soll. Dahinein füllen wir die erforderliche

Menge Wasser und setzen den Gips zu. *White* tut das unter stetem Umrühren, ein Modus, der sicher nicht richtig ist. Damit wird nur eine unregelmäßige Kristallisation erzeugt, da die zuerst ins Wasser gelangenden Moleküle von Gips sich sofort lösen und zu kristallisieren versuchen, ehe die letzten dem Wasser zugesetzt sind. Demgegenüber empfiehlt *Parreidt* ganz richtig, daß man das Wasser sich mit Gips erst sättigen lassen soll, ehe man denselben rührt. *Gysi* macht es so, daß er gut aufgelockerten Gips langsam ins Wasser streut, bis alles Wasser aufgesogen ist; dann gibt er noch eine 1 cm dicke Schicht darauf und wartet bis diese feucht geworden ist. Er warnt davor, Wasser oder Gips nachzumischen. Auch *Pedrotti* ist gleicher Ansicht, denn wenn man Wasser oder Gips nachmischte, so werde dadurch der Bindeprozeß gestört und die Erhärtung beeinträchtigt. Auch soll nie umgekehrt verfahren werden, indem man das Wasser auf den Gips gießt, da er sonst nur klumpig werde. Auch *Moye* verwirft die Methode, das Wasser auf den Gips zu gießen. Damit das Aufsaugen des Wassers unter allen Umständen gleichmäßig erfolge und keine Klumpen von nur schwach angefeuchtetem Gipsmehl im Brei entstehen können, streue man das Gipspulver so rasch und so fein ins Wasser, als dieses vom Pulver vorweg aufgesogen wird. Ist der Wasserspiegel verschwunden und erscheint die ganze Oberfläche des eingestreuten Gipses gerade nur noch feucht, so wird mit peinlich sauberem Löffel kurz, aber kräftig umgerührt, damit das Gemisch eine einheitliche, sahnenartige Konsistenz erhält.

Verlauf des Abbindungsvorganges.

Wird Gipsstein erhitzt, auf Temperaturen über 100° C, so erfährt er molekulare Veränderungen, die je nach Brenndauer und Brennhöhe Produkte mit verschiedener Reaktionsfähigkeit gegen Wasser ergeben. Während bislang angenommen wurde, daß durch das Erhitzen das Gestein einen Teil seines Kristallwassers abgebe, das der gebrannte Gips beim Anmachen mit Wasser einfach wieder aufzunehmen imstande sei, haben die neueren chemisch-physikalischen Untersuchungen

ergeben, daß wir es im sog. Kristallwasser eigentlich mit Konstitutionswasser zu tun haben. Darauf fußend hätten, wir es beim Abbindungsvorgang nicht mit einer physikalischen, sondern mit einer chemischen Reaktion zu tun, die aber von so vielen physikalischen Vorgängen begleitet ist, daß sie erstere fast unwesentlich erscheinen lassen.

Um es gleich vorauszunehmen und zugleich für die Besprechung der so wichtigen Vorgänge des Verlaufs der Abbindungsreaktion eine Basis zu schaffen, bezeichnet man die gesamte zwischen Wasser und Gips verlaufende Reaktion als Abbindung. Sie zerfällt streng genommen in einen

Lösungsvorgang,
Hydratationsvorgang,
Erstarrungsvorgang.

Doch sei auch gleich hervorgehoben, daß diese Vorgänge so rasch aufeinander folgen, daß eine Untersuchung der einzelnen Vorgänge auf Schwierigkeiten stößt, doch lassen sie sich zum Teil wenigstens unter dem Mikroskop sehr schön verfolgen.

Eine der ersten Erklärungen des Abbindens gab *Lavoisier*, indem er sagte, daß dieses auf Wasseraufnahme und Kristallisation beruhe. Damit hat er eigentlich die ganze Reaktion schon ziemlich genau umschrieben, indem wir annehmen dürfen, daß er stillschweigend der Kristallisation natürlich eine Lösung des Gipses voraufgehen ließ. Das Erhärten ergibt sich nach ihm aus der Kristallisation, indem die einzelnen Kristalle miteinander verwachsen sollen.

Le Chatelier präzisiert das Abbinden damit genauer, daß er annimmt, es handle sich eigentlich um drei Vorgänge:

den chemischen Vorgang	der Hydratation,
den physikalischen Vorgang	der Kristallisation,
den mechanischen Vorgang	der Erstarrung.

Der chemische Vorgang bestehe darin, daß das Molekül Hemihydrat noch drei Moleküle Wasser aufnehme, der physikalische Vorgang darin, daß sich der Gips löst und aus der Lösung auskristallisiert, und der mechanische in der Verfilzung der

Kristalle. In einer neuesten Publikation läßt *Le Chatelier* das Abbinden mit der verhältnismäßig großen Löslichkeit des Halbhydrates zusammenhängen, wodurch dasselbe mit Wasser eine an Gips übersättigte Lösung bilde, woraus sich dann Gips ausscheide.

Zulkowski charakterisiert die Hydratation als einen chemischen Vorgang. Er nimmt an, daß beim Brennen das Kalziumsalz einer Di-Tetra-Hydroxyl-Schwefelsäure entstehe, das beim Abbinden Wasser aufnehme und damit in ein Salz der Hexa-Hydroxyl-Schwefelsäure übergehe. Seine Erläuterungen sind mit Strukturformeln illustriert und erklären damit gut den Vorgang der Wasseraufnahme, nicht aber den der Erstarrung.

Gibt man Gipspulver ins Wasser, so wird sich dieses zunächst auflösen. Daß es sich um eine Auflösung handelt, geht schon aus der Temperaturerniedrigung hervor, die die Mischung erleidet und sich sofort nach dem Vermischen zeigt. Die Auflösung kann auch unter dem Mikroskop schön verfolgt werden. Gibt man eine Spur Gips und etwas Wasser auf einen Objektträger zusammen und vermischt, so werden die im durchfallenden Licht erst dunkel erscheinenden Gipsstücke allmählich durchsichtig, verschwinden zum Teil ganz und lassen den Tropfen teilweise heller erscheinen, während sich an anderer Stelle allerfeinste Kristalle bilden.

Die auf die Auflösung folgende Hydratation erfolgt fast stürmisch, weil das Hemihydrat in Wasser leichter löslich ist als das Dihydrat; es reißt daher alles Wasser an sich und bildet unter Wärmeabgabe das Dihydrat, das dann aus der sich bildenden übersättigten Lösung ausfällt. Die Einleitung der Hydratation glaubt *Mendheim* sei damit gefördert, daß die rhombische Struktur des Hemihydrates die Neigung besitze, durch Wasseraufnahme und Wärmeabgabe in die beständigere monokline Form überzugehen und daß im besonderen die beim Brennen noch erhalten gebliebenen monoklinen Kristalle für die Einleitung der Hydratation und die Erhärtung wesentlich seien. *Mendheim* vertritt damit die Theorie *Ostwalds*, die, wie wir oben schon erwähnt, zur Erklärung un-

zulänglich ist. Daß die Hydratation unter Wärmeentwicklung vor sich geht, dürfte allgemein bekannt sein, sonst kann man sich durch Eintauchen eines Thermometers in den Gipsbrei leicht davon überzeugen. Die Hydratation verläuft also exotherm. Das Temperaturmaximum ist von der Abbindungsgeschwindigkeit vor allem abhängig. Die sich bildende Wärme erklärt sich *Mendheim* dadurch, daß die Hydratation einen Übergang von einem Kristallsystem in ein anderes darstelle, wobei die sich bildenden Kristalle einander gegenseitig durchdringen und verwachsen. Durch diese gegenseitige Reibung der verschiedenen Kristalle entstehe Wärme, die um so größer sei, je schneller der Abbindungsprozeß vor sich gehe.

In den neuern Arbeiten von *Michaelis, Keisermann, Rohland* und *von Glasenapp* über das Abbinden von Portlandzement, das auf kolloiden Vorgängen beruht, wird den kieselsäurehaltigen Zementen der Gips gegenübergestellt. *v. Glasenapp* führt das Erhärten des Gipses auf eine durch In- und Durcheinanderwachsen der Kristalle verursachte Verfilzung und gegenseitige Verankerung zurück sowie auf ein Verwachsen der Kristalle miteinander. *Cavazzi* steht jedoch auf ganz anderem Standpunkte. Er nimmt wie bei Portlandzement beim Abbinden resp. Erstarren des Gipses an, daß sich wie bei diesem zuerst ein gelatinöses Gipshydrat bilde, aus dem der Gips auskristallisiere. Und in der Tat ist es ihm gelungen, die Existenz des Gipsgels zu beweisen.

Er rührte 0,5 g gebrannten Gips in 25 cm^3 Wasser bei gewöhnlicher Temperatur 5 Minuten lang kräftig um. Dann filtrierte er sofort; das klare Filtrat stellt eine übersättigte Lösung von $CaSO_4$ dar, zu der er gleiches Volumen Alkohol gießt. Das Salz scheidet sich dann deutlich in gelatinöser Form ab. Unter dem Mikroskop 900fach vergrößert, sind im Gel keine Kristalle zu sehen, diese fallen erst nachträglich aus. In einem zweiten Versuche gibt er wieder 0,5 g Gips auf 4 cm^3 Wasser in einen Glasmörser bei 15° C zusammen und rührt mit dem Gips zu einem Brei, der sich zuerst verhält wie Sand. Je mehr der Gips aber hydratisiert, verdichtet sich diese Gipsmilch, quillt auf und nimmt nach 3 bis 4 Minuten Stärkekleisterform an. Dieser, im Mikroskop untersucht, zeigt, daß

sich erst daraus nach einigen Minuten kleinste Kristalle abscheiden.

Daraus geht hervor, daß Gips und Wasser zusammen vermischt ein gelatinöses Sulfat bilden, das sich sehr bald in Wasser und kristallinisches Dihydrat $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ spaltet, d. h. die wasserreiche, gelatinöse Form ist instabil und geht bei gewöhnlicher Temperatur in die stabile kristallinische Form über. Diese Auffassung *Cavazzis* stimmt denn auch gut mit der Theorie *v. Weimarns* über den Zustand der Materie überein. Vollzieht sich — nach *v. Weimarn* — der Übergang einer Verbindung in den festen Zustand in einer übersättigten Lösung, so scheidet sich die Substanz, wenn sie leicht löslich ist, in Form von Nadeln ab, ist sie dagegen schwer löslich wie Gips, so erfolgt dies in kolloidem Zustande. *Rohland* pflichtet *Cavazzi* bei. Wohl sei der experimentelle Beweis sehr schwer zu führen; wenn es sich aber als richtig erweise, so sei der kolloide Zustand nicht nur auf das Erhärten des Gipsbreies beschränkt, sondern komme einer ganzen Reihe von Sulfaten zu. Für *Traube* sind die Beweisversuche *Cavazzis* nicht überzeugend, er tut dies in anderer Richtung ganz unabhängig von diesem, gelangt aber ganz genau zu denselben Schlüssen wie *Cavazzi*.

Was hat uns nun die Bildung eines Gipsgels zu sagen? Die Beantwortung ist nicht leicht, aber sie gibt uns doch eine Erklärung für das Schwitzen des Gipses, für die Expansion und für die Salzwirkung; doch wollen wir im Zusammenhange erst später davon sprechen.

Zusammengefaßt verläuft unter Zugrundelegung obgenannter Arbeiten der Abbindungsvorgang also folgendermaßen:

Beim Einstreuen und Anrühren des Gipses löst sich das Hemihydrat unter Volumenverringerung, dem das Stadium der Wasseraufnahme unter Wärmeabgabe folgt. Aus der an Dihydrat übersättigten Lösung scheidet sich dasselbe als Gel ab, aus welchem schließlich das Dihydrat unter Volumenzunahme sich auskristallisiert.

Abbindungszeitbeeinflussung.

Nachdem wir nun den Abbindungsvorgang erläutert haben, erhebt sich noch die Frage nach der Zeitdauer, die der ganze Vorgang ungefähr in Anspruch nimmt. Die praktische Erfahrung lehrt, daß dem vollständigen Erhärten des Gipses 20 Minuten bis eine halbe Stunde und noch mehr Zeit eingeräumt werden muß, bevor z. B. die Abdruckmasse vom gegossenen Modell abgelöst werden darf. Die Abbindungsgeschwindigkeit ist von vielen Faktoren abhängig und kann leicht durch die verschiedensten Manipulationen beeinflußt werden, von denen die uns so bekannte Kochsalzzugabe nicht die einzige ist.

1. Ohne unser Dazutun wird die Abbindezeit in erster Linie durch das *Brennen*, die *Brenntemperatur* und die *Brenndauer* beeinflußt. Je höher und je länger der Gips gebrannt wurde, um so mehr ist er entwässert und enthält dementsprechend mehr totgebranntes Material, das auf die Abbindezeit verlängernd wirkt. Dies konnte *Hehl* an Hand von gemachten Untersuchungen festlegen. Ebenfalls von bedeutendem Einflusse ist das *Alter* und insbesondere die *Art der Aufbewahrung des Gipses* auf die Abbindungsgeschwindigkeit. Ein frischer Gips bindet relativ sehr schnell; je älter der Gips und insbesondere je feuchter der Aufbewahrungsort war (Keller), um so langsamer bindet er ab und erreicht schließlich bei genügendem Alter und entsprechender Aufbewahrung einen Zustand, in dem er mit Wasser angerührt überhaupt nicht mehr abbindet.

2. Daß die Abbindezeit durch die *Dauer des Anrührens* verkürzt werden kann, ist wohl jedem Praktiker bekannt. Je länger gerührt wird, um so kürzer ist die Abbindezeit. *Bennstein* hat die Abbindezeitverkürzung, die durch verschieden langes Rühren erreicht werden kann, in einem Diagramm veranschaulicht, das in Fig. 1 wiedergegeben sei.

Hieraus geht deutlich eine Verkürzung der Erhärtungszeit mit Zunahme der Anrührzeit hervor. Der Umstand, daß die gefundenen Werte, im Koordinatensystem eingezeichnet, zusammen fast eine Gerade ergeben, lassen auf eine gewisse Ge-

setzmäßigkeit des Einflusses der Anrührzeit auf die Abbindungsgeschwindigkeit schließen.

Sind wir also pressant, dann brauchen wir nur den Gips recht lange zu rühren, damit er rasch hart werde. Mit diesem Zeitgewinn ist uns aber, wie wir noch sehen werden, der denkbar schlechteste Dienst erwiesen. Wie aus den Arbeiten von *Spence* und *Gysi*, denen sich diejenigen von *Grünberg*, *Prothero*, *Schoenbeck* und *Bennstein* anschließen, hervorgeht, wird mit der Verlängerung der Anrührzeit direkt proportional die Expansion vergrößert. Nach *Pedrotti* soll der Gips sogar durch das lange Rühren von seiner Bindekraft verlieren.

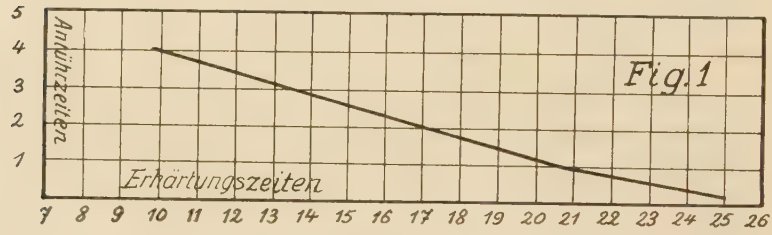

Fig. 1.

3. Einen nennenswerten Einfluß von der *Art des Wassers*, ob gewöhnliches Leitungswasser, gestandenes, gekochtes oder destilliertes Wasser auf die Abbindungszeit konnte nicht festgestellt werden. Daß die Abbindungsgeschwindigkeit durch Leitungswasser und gestandenes Wasser unbedeutend rascher erfolgte, ist nur ihrem Salzgehalt zuzuschreiben, der womöglich als Katalysator in positivem Sinne wirkte.

4. Von einem anderen Momente, von dem *Port* berichtet, daß ein wesentlicher Einfluß auf die Abbindungsgeschwindigkeit nicht festgestellt werden könne, sei hier noch kurz Erwähnung getan. Die *Temperatur des zum Gipsbreianmachen verwendeten Wassers* sei ohne Einfluß; Aussage, die *Port* später nach diesbezüglichen Untersuchungen dahin richtigstellte, daß die Wassertemperatur eben doch von Einfluß sei. Auch *Herrenknecht* spricht von einer Beeinflussung der Abbindungsgeschwindigkeit durch die Wassertemperatur. *Ports* Untersuchungen wurden von *Schoenbeck* etwas modifiziert wieder-

holt, und er findet, daß ein Gipsgemisch, wo beide Komponenten, Wasser und Gips, vor dem Zusammenbringen auf je 30° C erwärmt wurden, eine um sieben Minuten kürzere Abbindezeit hatten als eine Mischung, deren Komponenten vor dem Zusammenbringen auf Zimmertemperatur von 20° C belassen wurden. Dabei beobachtete er wie *Port*, daß zuerst eine geringe Abkühlung des Gemisches eintrat und dann erst eine Wärmeabgabe folgte. Das stimmt mit unsern oben angeführten Lösungsvorgängen des Hemihydrates überein. Auch *Bennstein* und *Hehl* finden eine Abbindezeitbeeinflussung durch die Anmachwassertemperatur. Eine weitere Modifikation an der *Schoenbeckschen* Untersuchungsmethode hat *Bakker* vorgenommen. Während *Port*, um den Wassertemperatureinfluß kennen zu lernen, nur das Wasser auf höhere Temperatur brachte, hat *Schoenbeck* auch das Gipspulver auf die entsprechende Temperatur gebracht. *Bakker* hat an die Versuchsanordnung einen noch höheren Maßstab angelegt, indem er die ganze Apparatur und wahrscheinlich auch Löffel und Anrührgefäß auf die Wassertemperatur gebracht hat. Solch peinliche Genauigkeiten in der Versuchsanordnung mögen wissenschaftlich bestimmt ihre Berechtigung haben, praktisch sind sie aber wertlos, denn es wird niemandem einfallen, um Zeit zu gewinnen, Gips, Gefäß und Löffel genau auf die Temperatur zu bringen, die das einem zur Verfügung stehende Wasser hat. Von solchen Versuchsanordnungen wurde denn Abstand genommen und zum Anrühren des Gipses, der wie Anrührgefäß usw. Zimmertemperatur hatte, einfach Wasser mit steigender Temperatur verwendet und gefunden, daß mit steigender Wassertemperatur bis auf 45° C die Abbindungszeit bedeutend abnahm. Auch mit diesem Mittel ist uns, um Zeit zu gewinnen, wie wir später noch sehen werden, aber herzlich wenig gedient, denn die Expansion des erstarrten Gipses ist sehr groß, und die Härte des so gewonnenen Modells ist um so geringer, je höher die Wassertemperatur war, also um so schneller die Abbindung sich vollzog.

5. Der *Einfluß der verschieden großen Wasser- resp. Gipsmenge* im Mischungsverhältnis auf die Abbindezeit wird in der Literatur nicht einheitlich beantwortet. *White* beobachtete,

daß die Menge des verwendeten Wassers die Zeitdauer des Hartwerdens beeinflußt. *Port* macht mit Recht darauf aufmerksam, daß die Wassermenge zur Herstellung des Gipsbreies sich nach der Beschaffenheit des Gipses richten müsse, da die verschiedenen Handelsprodukte ein ganz verschiedenes Aufnahmevermögen für Wasser haben. Je mehr Gips aber dem Wasser zugegeben werde, um so rascher erstarre die Mischung und um so höher steige ihre Temperatur. Zu denselben Resultaten kommt *Wilson*, und er führt aus, daß je dicker der Gips gemischt, um so schneller er erhärte. Ihm gegenüber behauptet *Bakker*, daß die Wassermenge keinen großen Einfluß auf die Abbindezeit ausübe. Zwischen einer Mischung von 1 : 1 und 1 : 2 will er eine nur ganz unbedeutende Differenz gefunden haben. *Bennstein* hat diese Frage näher untersucht, indem er zu 15, 20, 25 und 30 cm^3 Wasser von konstanter Temperatur von 20° C stets 30 g Gips zugegeben hat. Als sichtbares Zeichen der erfolgten Abbindung diente ihm die von der Mischung erreichte Maximaltemperatur. Für jede Probe hat er eine Temperaturzeitkurve aufgenommen und findet die interessante Tatsache, daß sämtliche Kurven ihr Temperaturmaximum nach demselben Zeitverlauf aufweisen, woraus er den Schluß zieht, daß das Wasserquantum, resp. das Mischungsverhältnis ohne Einfluß auf die Abbindungsgeschwindigkeit sei. Den Resultaten *Bennsteins* stehen diejenigen von *Hehl* gegenüber. Während *Bennstein* die Abbindezeit mit dem Thermometer mißt, tut dies *Hehl* mit dem Vicatschen Nadelapparat. Da *Hehl* wie *White*, *Port* und *Wilson* durch seine Untersuchungen zum Schlusse kommt, daß die Wassermenge eben doch von Bedeutung sei, und zwar in dem Sinne, daß je dicker gemischt, um so größer die Abbindungsgeschwindigkeit, so erhebt sich die Frage, ob die Divergenz dieser Resultate wohl etwa in der verschiedenen Abbindezeitmeßmethode zu suchen und welche von beiden wohl die richtige sei. Ein Vergleich beider Meßmethoden zeigt, daß das Maximum der Temperaturkurve nicht mit dem Ende der Abbindezeit, das durch den Vicatschen Nadelapparat festgestellt wurde, übereinstimmt. Die Wirkungsweise dieses Apparates ist kurz folgende: Eine 300 g schwere, geführte Nadel mit

einem Endquerschnitt von 1 mm² Fläche wird auf die Oberfläche des Gipsbreies gestellt. In dem Momente, wo die Nadel nicht mehr in den Brei eindringt, sondern auf der Oberfläche nur noch einen unmerklichen Eindruck hinterläßt, spricht man vom Ende des Abbindens. Diese Methode wird in der Zementindustrie zum Messen der Abbindezeit des Zementes verwendet. *Hehl* hat diese Methode nun zur Abbindezeitbestimmung für Gips einfach übernommen. Vor ihm hat das *Bakker* auch schon getan. Die Frage, inwiefern diese Methode zum Gipsabbindezeitbestimmen überhaupt ihre Berechtigung hat, muß noch offen bleiben. So viel bekannt ist, ist diese Methode selbst in der Tonindustrie noch nicht unbestritten. So frägt sich doch *Rohland*, ob der mit dem Vicatschen Nadelapparat gemessene Zeitabschnitt mit der Hydratationszeit identisch sei. Nehmen wir an, daß diese Abbindezeitmeßmethode auch für Gips ihre Berechtigung habe, so müßten wir nach *Rohlands* Aussage zu schließen annehmen, daß der Vicatsche Apparat nicht das Ende der Abbindezeit, sondern das Ende der Hydratationszeit angibt. Ob anderseits aber das Ende der Abbindezeit mit dem Maximum der Temperaturerhöhung zusammenfällt, scheint auch nicht zuzutreffen. *Schoenbeck* hat in einer seiner Untersuchungen auch die Zeit der höchsten Wärmetönung dem Ende der Abbindezeit gleichgesetzt, dabei aber betont, daß der Gips schon vor der Erreichung des Temperaturmaximums erhärtet sei. Beide Meßmethoden sind also nicht unbestritten und damit die Frage durch diese beiden Untersuchungen nicht gelöst.

Die Beeinflussung der Abbindezeit durch die Wasser- resp. die Gipsmenge wurde in vorliegender Arbeit nicht speziell geprüft, die praktischen Erfahrungen aber scheinen die Resultate von *White, Port, Wilson, Hehl* u. a. zu unterstützen. Wir wissen ja alle aus praktischen Erfahrungen, daß wir einen Gipsbrei um so dünner anrühren, je mehr Modelle wir gleichzeitig gießen oder einbetten wollen, wissend, daß wenn er nur wenig dicker gemischt ist, wir nicht Zeit genug finden, alle Abdrücke richtig auszugießen, weil uns der Gips zu rasch in den Erstarrungszustand übergeht. Umgekehrt machen wir uns einen dicken Gipsbrei, wo es darauf ankommt, rasch vorwärtszu-

kommen. Daraus geht doch schon deutlich hervor, daß das Mischungsverhältnis entgegen den Untersuchungsresultaten *Bakkers* und *Bennsteins* eben doch von Einfluß auf die Abbindezeit ist. Sollten aber exakt wissenschaftliche Untersuchungen dennoch im Sinne *Bakkers* und *Bennsteins* zu anderen Resultaten kommen, so wäre für die Praxis damit wenig gewonnen, denn wie wir weiter unten noch sehen werden, haben Untersuchungen von *Wilson, Mathis, Scheff, Spence, Gysi* und die vorliegende einwandfrei festgestellt, daß allen unerwünschten Eigenschaften des Gipses, wie große Temperaturerhöhung und Expansion, insbesondere auch der geringe Härtegrad sehr von der Wasser- resp. Gipsmenge des Gemisches abhängig sind und am erfolgreichsten nur mit dem sog. mitteldicken Gemisch entgegengearbeitet werden kann. Wie aus den noch zu beschreibenden Untersuchungen deutlich hervorgeht, können die Fehler, die wir mit einem anderen als dem sog. mitteldicken Gemisch in Kauf nehmen, die gewonnenenen Zeitvorteile aber nicht aufwiegen.

6. Eine der unbestrittensten und zugleich bedeutendsten *Beeinflussungen der Abbindungsgeschwindigkeit* ist diejenige *durch Zugabe von Salzen* zum Lösungs- resp. Gipsanmachwasser. Alle diejenigen Salze anorganischer und Substanzen organischer Natur, die vermöge ihrer Anwesenheit einen Einfluß auf die Abbindungsgeschwindigkeit des Gipses auszuüben imstande sind, nennen wir kurzweg: Katalysatoren. Diejenigen Katalysatoren, die die Abbindezeit des Gipses verlängern, bezeichnen wir als negative, diejenigen, die die Zeit verkürzen, als positive.

Zu den *positiven Katalysatoren* sind zu zählen:

Natriumsalze:	Natriumchlorid	$NaCl$
	Natriumsulfat	Na_2SO_4
	Natriumnitrat	$NaNO_3$
	Natriumcarbonat	Na_2CO_3
Kaliumsalze:	Kaliumsulfat	K_2SO_4
	Kaliumaluminiumsulfat	$KAl(SO_4)_2$
	Kaliumdichromat	$K_2Cr_2O_7$
	Kaliumchlorid	KCl

	Kaliumnitrat	KNO_3
	Kaliumcarbonat	K_2CO_3
Aluminiumsalze:	Aluminiumchlorid	$AlCl_3$
	Aluminiumsulfat	$Al_2(SO_4)_3$
	Magnesiumchlorid	$MgCl_2$
Silikate:	Ton und Sand	

Zu den *negativen Katalysatoren* gehören:

	Eisenchlorid	$FeCl_3$
	Borax	$Na_2B_4O_7$
	Alkohol	C_2H_5OH
	Gelöschter Kalk	$Ca(OH)_2$
	Eibischwurzelpulver	
Kolloide Stoffe:	Leim, Dextrin	
	Gelatine	
	Harz, Sandarak usw.	

Den meisten dieser Salze kommt keine praktische Bedeutung zu, da sie der Leichtigkeit der Beschaffung und der Billigkeit wegen vor einigen ihnen an Wirkung auch überlegenen zurückstehen müssen. Zur Beeinflussung der Abbindungsgeschwindigkeit wird von den negativen Katalysatoren kaum Gebrauch gemacht, denn wenn wir schon mal Katalysatoren benützen wollen, so geschieht dies doch nur, um die Wartezeit zu verkürzen. Die Frage der Beeinflussung der Expansion und der Härte durch diese Salze soll dann weiter unten behandelt werden.

Wir können uns hier auf die Beschreibung der Wirkung der gebräuchlichsten Salze beschränken, um so mehr als ja *Traube* in seinen Untersuchungen zum Ergebnis kam, daß vor allem die Kationen, also die Metallionen der wirksame Teil der Salze seien. Nach ihm kommen in der Hauptsache die einwertigen Kationen: Natrium, Kalium, Silber und Lithium in Frage, denen sich die Schwermetallionen: Kadmium, Kupfer, Kobalt, Zinn, Zink, Nickel, denen sich die Kalzium- und Bariumionen anschließen, die wie die Quecksilberionen einen sehr geringen Einfluß auf die Abbindungsgeschwindigkeit des Gipses ausüben. Greifen wir uns zur Besprechung die uns bekann-

testen und gebräuchlichsten Salze heraus: Natriumchlorid und Kaliumsulfat, und versuchen wir uns deren Wirkung verständlich zu machen.

Handelt es sich darum, die Abbindezeit zu verkürzen, so bringen wir eine bestimmte Menge des Salzes in das Anrührwasser und lösen es darin auf, bevor wir Gips zugeben. *Schoenbeck* und *Herber* empfehlen zwar, zum Abdrucknehmen wenigstens, das Salz erst nach dem Anrühren zuzugeben, weil man sich auf diese Weise nicht zu überhasten brauche bei der Arbeit und damit einer zu schnellen Erhärtung vorgebeugt sei. Diese Methode ist nun sicher nicht zu empfehlen, selbst wenn sie auch nur zum Abdrucknehmen dient. Schon *Port* sagt, daß es in diesem Falle leicht vorkomme, daß sich das Salz nicht vollständig oder gleichmäßig löse, und damit werde auch die Mischung ungleich und erhärte ungleichmäßig. Auch *Pedrotti* warnt davor, zur einmal angerührten Mischung Wasser, Gips oder ein Salz zuzugeben, da dadurch der Bindeprozeß gestört und die Erhärtung beeinträchtigt werde. Es ist ja klar, daß dies nicht angängig sein kann, denn wenn man sich überlegt, daß nach dem Anrühren eine Gipslösung vorhanden ist, die sich mit Gips im Gleichgewicht befindet, so muß durch das nachträgliche Zufügen von Salz, Gips oder Wasser das Gleichgewicht gestört und damit andere Erhärtungsbedingungen geschaffen werden. Zugleich wird dadurch, daß das Salz ja gar nicht mehr in Lösung gehen und sich damit gleichmäßig verteilen kann, die Expansion bei der Erstarrung so ungleichmäßig ausfallen, daß ein solcher Abdruck die denkbar größten Fehlerquellen in sich schließt. Wir werden also zum Abdrucknehmen, insbesondere aber zum Modellgießen, das Salz erst im Anrührwasser vollständig auflösen oder überhaupt nur eine vorbereitete Lösung verwenden.

Nun erhebt sich noch die Frage nach der Menge des im Wasser aufzulösenden Salzes. Allgemein wird das so gehandhabt, daß man einfach nach Gutdünken eine «Prise» Salz zugibt. Ist man eilig, so wird diese Prise größer ausfallen, in der Hoffnung, das Abbinden damit sehr zu beschleunigen. Dies ist nun keineswegs immer zutreffend, und manchmal erreicht man gerade das Gegenteil von dem, was man wollte, statt zu

kürzen wird die Abbindezeit länger. Untersuchungen von *Port, Schoenbeck* und *Bakker* mit steigenden Salzmengen haben ergeben, daß nicht, wie etwa zu erwarten gewesen wäre, mit Zunahme der Salzmenge die Abbindezeit kürzer würde, sondern daß von einem bestimmten Konzentrationsgrad an die Abbindezeit wieder zunimmt. Nach *Port* und *Bakker* erreicht Kochsalz das Maximum der Wirkung bei einer Konzentration von 6%, nach *Schoenbeck* schon bei einer solchen von 2,5 bis 3%, diejenige von Alaun wird einheitlich mit 6% angegeben.

Greifen wir nochmals auf die Untersuchungen *Traubes* zurück, woraus sich ergibt, daß der Einfluß der Katalysatoranionen auf die Erhärtungszeit des Gipses ganz unbedeutend ist gegenüber dem großen Einflusse der Kationen. *Traube* mischte Gips, zu dessen Anrührwasser er von den verschiedensten Salzen meist je eine halb normale Lösung zusetzte, und findet die Erhärtungszeit bedeutend verkürzt. Aus der Summe der Versuche ergibt sich, daß die einwertigen Metallkationen: Na, K, Ag und Li die Erhärtungszeit am meisten verkürzen; ihnen folgen die Schwermetallsalzionen Cd, Cu, Co, Sn, Zn, Ni, denen sich Ca, Ba, Hg und Th anschließen. Merkwürdigerweise üben Ca- nnd Ba-Salze einen sehr geringen Einfluß aus. *Traube* macht nun darauf aufmerksam, daß diese Reihenfolge dieser Kationen sehr an die umgekehrte Reihenfolge derselben Ionen erinnere, welche in bezug auf die Flockungsfähigkeit etlicher Kolloide sich geltend macht. Der Unterschied bestehe darin, daß das vierwertige Thorium am stärksten flockt, während die einwertigen Kationen am wenigsten flockend wirken. Mit dieser Tatsache erfährt die oben erwähnte Behauptung *Cavazzis*, daß die Kristallisation des erhärtenden Gipses aus einem Gel erfolge, eine bedeutende Stütze. Die genannte Reihenfolge dieser Kationen wird denn auch nur damit verständlich, daß man, wie *Cavazzi* annimmt, die Bindung des Wassers durch das Hemihydrat des Gipses zu einer Gelbildung führt.

Gestützt auf diese Untersuchungen wollen wir jetzt versuchen, die Wirkung der Salze auf die Abbindungsgeschwindigkeit zu erklären. Es sei aber von vornherein unterstrichen,

daß es sich nur um einen Versuch handeln soll, denn in Wirklichkeit sind die Verhältnisse, die sich uns beim Gipsabbinden entgegenstellen und scheinbar außerordentlich leicht vollziehen, so außerordentlich fein und verwickelt, daß es sicher eines bedeutenden Chemikers bedarf, der vielleicht unter Herbeiziehung des ganzen Arsenals der Physik und Chemie imstande wäre, in dem feinst versponnenen Netzwerk des Gipsabbindens und der Katalysatoreinflüsse Anfang und Ende zu finden. Bis eine solche Arbeit vorliegt, möge vorderhand folgende Überlegung zur Erklärung dieser Vorgänge genügen.

Bei der Besprechung der chemisch-physikalischen Eigenschaften haben wir auch die erhöhte Löslichkeit des Gipses durch Salze erwähnt und gesehen, daß sie auf Doppelsalz und Komplexbildung zurückzuführen ist. Dann haben wir durch *Le Chatelier* erfahren, daß alle die Salze, die die Löslichkeit erhöhen, auch die Abbindungsgeschwindigkeit erhöhen. Es muß also ein Zusammenhang zwischen Löslichkeit des Gipses und dessen Abbindezeitverkürzung bestehen. Das «Wie» und «Warum» ist aber damit noch nicht gelöst, und im besonderen fragen wir uns, wie sich denn das von *Cavazzi*, *Rohland* und *Traube* bestimmte Gipsgel dazu verhält. Mit den Salzen, also positiven Katalysatoren, erhalten wir eine erhöhte Abbindungsgeschwindigkeit. Benützen wir jetzt aber ein Kolloid wie Leim, Dextrin, Gelatine usw. in Lösung als negativer Katalysator zur Gipsbereitung, dann resultiert eine Verlängerung der Abbindezeit. Erhöhen wir also die Menge des Kolloides in der Gipslösung und es erfolgt eine Verlängerung der Abbindezeit, so will das doch heißen, daß das Kolloid der Kristallisation des Gipses entgegensteht, sagen wir den Kristallisationspunkt umschließend, das Wachstum der Kristalle verhindert oder verzögert. Nun ist aber die reine Gipslösung ohnehin schon eine kolloidale, und ihr Konzentrationsgrad bestimmt die Abbindungsgeschwindigkeit. Wenn nun durch Zusetzen von positiven Katalysatoren, Salzen, diese Abbindungsgeschwindigkeit erhöht wird, dann ist dies doch nicht in anderer Weise möglich, als daß eben das Salz, resp. die Salzlösung von bestimmter Einwirkung auf die normal kolloidale

Lösung des Gipses ist. Zur Erläuterung dieser Frage müssen wir uns die Kolloidchemie etwas zu Rate ziehen.

Erfolgt die Kristallisation des Gipses aus einem Gel, dann stellt die Gipslösung ein Hydrosol dar, denn alle Kolloide, die in Lösung gegangen, führen den Namen Sole, die je nach dem Dispergens benannt sind. Da in unserem Falle Wasser als Lösungsmittel zur Verwendung kommt, so wird eben diese kolloide Lösung als Hydrosol bezeichnet. Kommt es zur Ausscheidung des gelösten kolloidalen Stoffes, zur Koagulation, so bildet sich das Gel. Da das Gipsgel aber instabil ist, spaltet es sich sehr bald in Wasser und Dihydrat.

Was passiert aber, wenn nun eine Salzlösung vorliegt, zu der wir den Gips zugeben? Diese Frage wird uns beantwortet, wenn wir das Verhalten der kolloiden Lösungen im elektrischen Felde vorerst kennen lernen. Wird ein Strom durch ein Sol geleitet, so wandern die im Sol enthaltenen «Ionen» mit oder gegen den Strom, je nach ihrer Natur. Dieser Vorgang, den wir als die Kataphorese kennen, ist durch die elektrische Ladung, mit der die «Ionen» behaftet sind, bedingt. Es sei aber besonders hervorgehoben, daß das Vorzeichen der Ladung der «Ionen» nicht wie bei den Ionen der Kristalloide stets ein feststehendes, bestimmtes ist, sondern daß dieses variiert, je nach der Natur der außerdem noch in Lösung befindlichen Stoffe. Es kann deshalb ein Kolloid, das negativ geladen, in einer positiv geladenen Flüssigkeit gelöst, durch Hinzufügen eines verdünnten Elektrolyten, in ein solches mit positiven Vorzeichen umgewandelt werden. Fügt man daher einem Sol eine Salzlösung bei, so kann diese bei genügender Konzentration fällend wirken, und zwar werden gerade die irreversiblen Kolloide wie das Gipsgel leichter gefällt wie die reversiblen. Die Fällung besteht hier in einer Ausflockung. Die ausflockende Wirkung eines Elektrolyten hängt aber ab von der Art der kolloidalen Substanz, von deren Konzentration und der des Elektrolyten selbst. Je niedriger die Konzentration des Elektrolyten ist, desto größer ist die Zeitdauer, die zur Ausflockung erforderlich ist. Zur Ausflockung bedarf es auch einer für jedes Kolloid bestimmten Konzentration des Elektrolyten, die, wenn sie das Minimum nicht erreicht, keine Ausflockung

zustande bringt. Die Wirkung des Elektrolyten beruht auf derjenigen seiner Ionen, und es werden stets die Ionen ausflockend wirken, die eine dem Kolloid entgegengesetzte Ladung haben, und zwar wird die Ausflockung um so größer und intensiver sein, je größer der Ladungsunterschied zwischen den beiden Ionen ist. Zudem hängt die Ausflockung noch mit dem Adsorptionsvermögen der kolloidalen «Ionen» zusammen und ist um so größer, je größer auch das Adsorptionsvermögen ist.

Auf dieser Grundlage bauend, verhält sich die Salzwirkung auf die Abbindungsgeschwindigkeit nun ungefähr folgendermaßen: Wird Gips in Wasser gestreut, so löst er sich zum kleinsten Teile. Diese Lösung stellt ein Hydrosol dar, aus dem das Gel auskoaguliert. Ist nun aber eine Kochsalzlösung vorhanden, also ein positiver Elektrolyt, so wird sich mehr Gips lösen. Der positive Elektrolyt aber verhindert jetzt die Gelbildung aus dem Sole, da dieser das Sol mit dem Moment, in dem Gips in Lösung geht, schon zur Ausflockung bringt. Aus der ausgeflockten Lösung vermag aber das Kalziumsulfat viel besser zu kristallisieren, da seine Kristallisationskerne am Kristallbilden nicht mehr durch das Gel daran gehindert sind, die Kristallbildung somit viel rascher erfolgen kann. Auf diese Weise ließen sich vielleicht die Wirkung der positiven Katalysatoren auf die Abbindungsgeschwindigkeit erklären, jedoch sind damit noch viele Fragen unbeantwortet. So fehlt z. B. noch eine Deutung der Löslichkeitserhöhung durch Salze im Zusammenhang mit der Ausflockung des Hydrosols und andere Erscheinungen, die zu beantworten den Rahmen dieser Arbeit überschreiten.

Zusammenfassend stellen wir fest, daß wir durch das Zufügen von etwas Kochsalz oder Alaun ein bequemes Mittel zur Hand haben, die Abbindezeit ganz bedeutend verkürzen zu können. Zugleich sei hier noch angeführt, daß die Verwendung beider Salze den Vorteil haben, die Expansion des Gipses hintenanzuhalten. Wir werden uns also beim Abdrucknehmen mit Vorteil einer lauwarmen Kochsalz- oder Alaunlösung bedienen. Zur Herstellung eines Modells oder zum Eingipsen eines solchen in die Muffel und besonders auch zum Überguß-

gips sollte jede Salzzugabe aber unterlassen werden, denn auch damit kann die gewonnene Zeit nur mit einer bedeutenden Verminderung der Härte des Gipses erkauft werden.

Fassen wir die Möglichkeiten, die Abbindezeit zu beeinflussen, zusammen, im besonderen die Abbindungsgeschwindigkeit zu erhöhen, sei es durch die Art des Wassers, durch die Wassertemperatur, durch das Mischungsverhältnis, durch die Dauer des Anrührens oder durch Katalysatoren, so müssen wir mit *Grünberg* zusammen sagen, daß alles, was das Abbinden des Gipses beschleunigt, auch die Temperatur besonders erhöht, die Expansion mit Ausnahme der Katalysatoren vergrößert und insbesondere die Härte des Gipses herabsetzt.

Erscheinungen beim Abbinden des Gipses.

Von den leicht wahrnehmbaren Erscheinungen, die sich uns beim Abbinden des Gipses zeigen, sind uns die dabei auftretende Wärme und eventuell das «Schwitzen» am bekanntesten. Etwas versteckter und nicht so leicht wahrnehmbar liegen Kontraktion und Expansion des erstarrenden Gipses.

1. In jedem Falle, wo wir Gips mit Wasser zusammenbringen, werden wir ein *Freiwerden von Wärme* konstatieren können, denn die Hydratation verläuft eben exotherm. Das freiwerdende Wärmequantum wird durch die Menge der beteiligten Massen bestimmt. In erster Linie wird die Temperaturerhöhung, wie *Astruc* und *Juillet* hervorheben, von der Güte des Gipses und seinem Wassergehalte abhängig sein. Dann von der Reaktionsgeschwindigkeit. Alle Mittel, die dazu dienen, die Abbindungsgeschwindigkeit zu erhöhen, erhöhen auch die Temperatur des erstarrenden Gipses. Eine Erklärung, warum der Vorgang überhaupt exotherm verläuft, gibt *Mendheim*. Die beim Erstarren sich bildenden Kristalle suchen sich in bestimmter Richtung zu entwickeln, finden aber an den anders gelagerten Flächen der in Lösung gehenden rhombischen Kristalle des Hemihydrates Widerstand und müssen sich deshalb in der Richtung ihrer Entwicklung gestört, gegenseitig durchdringen und verwachsen, wobei sie ihre ursprüngliche Kristallform verlieren. Infolge der bei diesem

Prozeß stattfindenden gegenseitigen Reibung der verschiedenen Kristalle entsteht Wärme, die um so größer ist, je schneller der Abbindungsprozeß vor sich geht.

2. Eine andere, jedoch seltener wahrnehmbare Erscheinung ist das «*Schwitzen*» des erstarrenden Gipses. Bei zwei der zur Untersuchung gelangenden Gipssorten konnte wiederholt beobachtet werden, daß gegen das Ende der Abbindezeit aus den Poren Wasser austrat, das mit zunehmender Reaktionsgeschwindigkeit, besonders in Verbindung mit Katalysatoren, auch zunahm und schließlich in eigentlichen Tropfen abtropfte. Ob diesen Erscheinungen irgendeine praktische Bedeutung zukommt, ist noch nicht festgestellt.

3. Durchgehen wir die zahnärztliche Literatur, insbesondere die Publikationen von *Spence, Prothero, Wilson, Ellerbeck* und die neueste von *Kennedy*, dann begegnen wir bei der Beschreibung der Erscheinungen des Abbindungsvorganges, bei *Spence* sogar wiederholt der Bemerkung, daß der erstarrende Gips eine *Kontraktion* erleide. Es stimmen ihre Angaben im wesentlichen überein, daß die Kontraktion sofort beim Anmachen sich zeige, bis die Hydratationswärme sich beginne bemerkbar zu machen, die ihrerseits von einer Expansion begleitet sei. Nachdem die Abbindungswärme wieder auf Zimmertemperatur zurückgekehrt, mache sich erneut eine kleine Kontraktion geltend. *Ellerbeck* hebt hervor, daß die Kontraktion bei Verwendung von Katalysatoren gerade besonders groß sei. Leider konnte bei all diesen Publikationen keine zahlenmäßige Angabe über die Größe der Kontraktion gefunden werden. Man muß sich mit der Bemerkung begnügen, daß sie klein sei. In der Tat konnte bei den vorliegenden Untersuchungen nie eine so große Kontraktion gefunden werden, die selbst die unter Verwendung von Katalysatoren restierende Expansion aufgehoben hätte. Das will nun aber nicht heißen, daß diese nicht existiere, denn aus den Arbeiten von *Van't Hoff, Armstrong, Hinrichsen, Weigert* und *Just* geht deutlich hervor, daß diese sogar beträchtlich ist. Nach den Arbeiten genannter Autoren hängt mit dem Abbindungsvorgang die sonst befremdende Tatsache zusammen, daß wiewohl der Gesamtvorgang beim Abbinden von einer Volumenverminderung

begleitet sein müsse, wie aus den von ihnen gemachten Dilatometerversuchen hervorgeht und auch die Molekularvolumen verlangen, dennoch Glasgefäße, in denen sie die Vollziehung der Gipshärtung beobachteten, unter Umständen zerbrochen wurden. Nach den Molekularvolumen berechnet:

	Mol.-Gewicht	Spez. Gewicht	Mol.-Volumen	
$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	145,17	2,75	52,79	79,9
$1\frac{1}{2}H_2O$	18,016	0,997	27,11	
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	172,19	2,32		74,22

müßte das Volumen des abgebundenen Gipses gegenüber dem des Hemihydrates um 7,11% kleiner sein, wovon leider nichts sichtbar bleibt, es sei denn, daß die uns bekannte Expansion um diesen Betrag kleiner ist.

In einem Meßapparat, in dem *Van't Hoff* die Volumenverhältnisse messen konnte vom Momente an, in dem Wasser und Gips miteinander in Berührung kamen, stellte er fest, daß insgesamt eine Kontraktion stattfindet. Vorübergehend zeige sich eine Ausdehnung, die aber in der 870. Minute das Ausgangsniveau der Kontraktion noch nicht wieder erreicht hatte. Darnach zu schließen müßte also die Kontraktion die Expansion überwiegen und letztere für uns nicht mehr wahrnehmbar sein. Dies stimmt nun aber mit den praktischen Erfahrungen, die wir tagtäglich machen können, nicht überein. Das mag daran liegen, daß *Van't Hoff* den im Meßapparat befindlichen Gips nicht gerührt, wie wir gewohnt sind zu tun, sondern daß er einfach im Glasgefäß, in dem sich der Gips befand, ein Vakuum erstellte und darnach Gipsmilch als Flüssigkeit einströmen ließ. Inwiefern eine solche Versuchsanordnung das Gesamtresultat beeinflußt, können wir nicht beurteilen. Daß mit dem Lösungsvorgang des Gipses sicher eine Volumenverringerung verknüpft ist, erhellt aber auch daraus, daß das Hemihydrat leichter löslich ist als das Dihydrat.

4. Weit geläufiger als die Kontraktion ist uns die während und nach dem Abbindungsvorgang auftretende *Expansion* des Gipses. Jeder, der schon Gipsabdrücke genommen hat, hatte Gelegenheit zu beobachten, daß besonders bei oberen Abdrücken für totale Prothesen sich nach dem Erstarren des Ab-

druckgipses zwischen Gips und Abdrucklöffel über der Gaumenpartie ein Hohlraum gebildet hat, der durch mehr oder weniger große Kondenswassertröpfchen besonders veranschaulicht wurde. Die Expansion begleitet nicht nur den Abdruckgips, insbesondere auch das Abbinden des Modellgusses, und verdient, da sie mit eine der größten Fehlerquellen bedeutet, die uns die Güte der herzustellenden Prothese sehr in Frage stellt, eine besondere Würdigung. Gelingt es uns, unbeschadet der geschätzten Eigenschaften des Gipses die Ausdehnung zu unterdrücken, so ist damit für unsere Arbeiten viel gewonnen.

Von den vielen diesbezüglichen Publikationen seien insbesondere der Originalarbeiten von *Mac Leod, Spence, Prothero, Wilson, Gysi, Mathis* und *Ellerbeck* gedacht, in denen zum Teil wiederholt auf die Erscheinung der Expansion hingewiesen wird. Besonders eingehend haben sich *Spence* und *Gysi* damit beschäftigt, und es mag vollkommen genügen, die Resultate ihrer Untersuchungen, die sich mit allen übrigen als von zahnärztlicher Seite stammend decken, hier bekanntzugeben. Beide Autoren, die mit verschiedenen Untersuchungsmethoden zu denselben Resultaten kamen, machen uns darauf aufmerksam, daß es sich bei der Expansion eigentlich um drei zeitlich voneinander verschiedene Ausdehnungen handelt. Gießen wir uns in einen dazu besonders konstruierten Apparat, der uns auf $^1/_{100}$ mm genau alle Veränderungen angibt, einen Gipsstab, so werden wir mit dem Einsetzen der Hydratation und der Erstarrung eine Ausdehnung beobachten, die ihr Maximum mit dem Ende der Abbindezeit ungefähr erreicht hat. Wir bezeichnen diese Ausdehnung nach *Spence* und *Gysi* als erste Expansion. Messen wir die Länge desselben Gipsstabes 24 bis 30 Stunden später, dann zeigt sich, daß inzwischen nochmals eine Ausdehnung stattgefunden hat, die wir als zweite Expansion bezeichnen wollen. Beobachtungen während 30 Tagen haben ergeben, daß die Länge des Stabes während der Dauer dieser Kontrolle nun absolut unveränderlich geblieben. Setzen wir nun denselben Gipsstab einer Vulkanisation aus unter genau denselben Bedingungen, denen wir eine zu vulkanisierende Kautschukprothese aussetzen, und messen den Stab nach der Vulkanisation wieder, so finden wir

zu unserer Überraschung, daß der Gipsstab noch eine Ausdehnung und zwar eine ganz beträchtliche erfahren hat, Ausdehnung, die als dritte Expansion bezeichnet wird. Solche Befunde, auf eines unserer Modelle übertragen, das wir zur Herstellung einer Prothese benützen, müssen uns besonders interessieren. Sind es auch nicht die Anforderungen der Praxis, die eine genaue mit Zahlen präzisierte Angabe über die Größe der bei diesem oder jenem Handelsprodukt auftretenden Ausdehnung verlangen, so wäre es doch interessant, über die Größe der Expansion vergleichshalber Zahlen zu kennen. Es wurde daher versucht, im folgenden sich solche Daten zu verschaffen und wurden auch solche gefunden. Es sei aber nicht verfehlt, auf die unendlichen Schwierigkeiten hinzuweisen, die sich einem solchen Vorhaben, das eine gewisse Präzision der Versuche unter sich verlangt, entgegenstellen. Diese Versuche allein konnten Aufschluß geben über die vielen Differenzen, die sich an ein und demselben Gips, der unter scheinbar denselben Bedingungen hergestellt wurde, zeigten. So kam es darauf an, wenn gleiche oder unter sich zum Vergleich dienende Daten gewonnen werden sollten, daß das zur Mischung benützte Wasser stets dasselbe war, stets gleiche Temperatur von Wasser und Gips, Löffel und Gumminapf absolut rein, Gips stets gleich rasch eingestreut, stets gleich und gleich lang angerührt, Gußform und Umgebung gleiche Temperatur usw. usw. Daß trotz der Beobachtung dieser vielen Vorschriften dennoch zahlenmäßig nicht immer genau dieselben Resultate erzielt wurden, kann nur noch daran liegen, daß das Anrühren statt manuell nicht mit einer leicht regulierbaren Maschine ausgeführt und nicht auf denselben Barometer- und Hygrometerstand achtgegeben wurde.

An den Mitteilungen von *Spence* wurde früher gerügt, daß er die von ihm beobachtete Expansion nicht genau mit Zahlen angab. Er bezeichnet es aber selbst als zwecklos, Versuche zu machen und exakte Messungen der Expansion vorzunehmen, da nicht zwei Proben, die unter genau denselben Bedingungen hergestellt wurden, ein exakt gleiches Resultat ergäben. Es sei genug zu wissen, daß alle unbehandelten Gipssorten ohne Ausnahme expandieren. *Spence* ist vollkommen beizupflichten,

denn es ist unmöglich, zwei genau gleiche Proben herzustellen. Wenn es hier aber dennoch unternommen wurde, die Expansion zu messen, so geschah dies nur, um Verhältniszahlen zu gewinnen, an Hand derer man sich eine Vorstellung der durch die Expansion geschaffenen Verhältnisse machen konnte. Es sei aber betont, daß auch diese Zahlen nur mit etwelchen Konzessionen an die Umstände der Versuchsanordnung erhalten werden konnten. Die in Fig. 2 festgehaltenen Zahlen bedeuten jeweils denn auch nur das Mittel aus vielen Versuchen und sollen nicht als absolut, sondern nur relativ aufgefaßt werden, geeignet, die Veränderungen des Gipses durch die erste, zweite und dritte Expansion miteinander in Beziehung zu setzen. Sämtliche Proben wurden unter genau denselben Bedingungen, mit stets derselben Gipsqualität und stets gleichem Mengenverhältnis von 60 : 100 (Wasser : Gips) hergestellt, eine Menge, die gerade für ein mittelgroßes Oberkiefermodell zu gießen genügen würde (mit Ausnahme der Versuche zum Studium des Einflusses der Wassermenge).

Beeinflussung der Expansion.

In den angestellten Versuchen sollte der Einfluß der verschiedensten Versuchsanordnungen auf die Expansion festgelegt werden. So sollte der

Einfluß der Art des Wassers,
Einfluß der Wassertemperatur,
Einfluß der Wassermenge,
Einfluß der Art des Anrührens,
Einfluß der Katalysatoren

bestimmt werden. Die Differenzen, die die einzelnen Proben zeigten, an denen der Einfluß der Art des Wassers und der der Wassertemperatur beobachtet werden sollte, waren so groß, daß es nicht angängig war, einfach das Mittel daraus zu nehmen und mit in das Diagramm zu bringen. Diese Versuche sollen später unter anderen Bedingungen wiederholt werden. Nicht unerwähnt bleiben soll aber, daß bestimmt der Eindruck gewonnen wurde, daß mit zunehmender Wasser-

temperatur die Expansion auch zunimmt. Umgekehrt stand es mit den Proben, die mit verschiedener Wassermenge angerührt waren. Mit zunehmendem Wassergehalt nahm die Expansion ab. Zu viele Unregelmäßigkeiten ließen auch in diesem Falle von Zahlenangaben Abstand nehmen. Besser

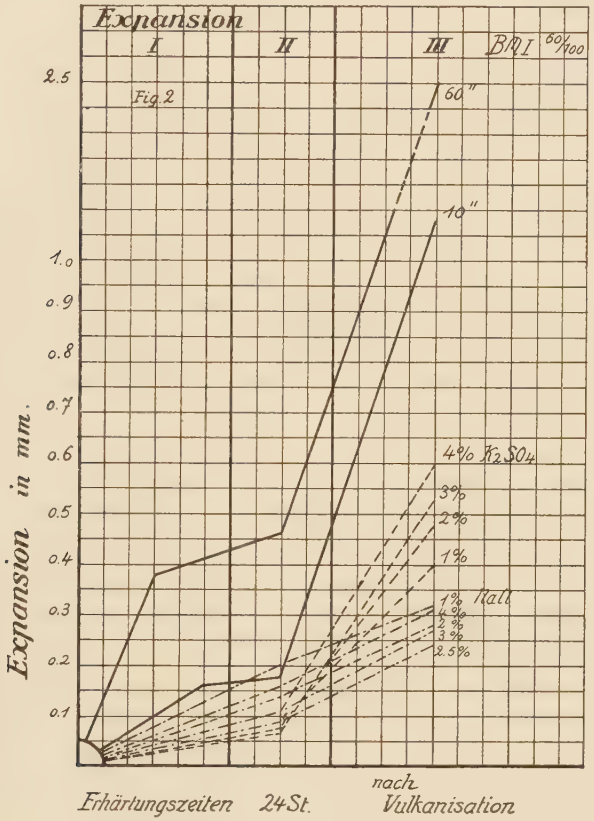

Fig. 2.

stimmten die Resultate, die den Einfluß der Art des Anrührens zeigten, unter sich überein. Sie zeigen deutlich den schon von *Spence* und *Gysi* angeführten Unterschied, daß sich die Expansion zwischen einem 60 Sekunden und einem 10 Sekunden gerührten Gips verhalte wie $2\frac{1}{2} : 1$ und umgekehrt die Abbindezeit sich verhalte wie $1 : 2\frac{1}{2}$. Besehen wir uns die gewonnenen Kurven in Fig. 2, so sehen wir tatsächlich den

angegebenen Unterschied. In diesem Diagramm sind in der ersten Kolonne die Daten der ersten Expansion eingetragen als Funktion der Abbindezeit, in der zweiten Kolonne die der zweiten Expansion nach dem Verlaufe von 24 Stunden seit dem Abbinden und in der dritten Kolonne diejenigen der dritten Expansion, die nach «Vulkanisation» erhalten wurden. Hier wird uns erst recht der Effekt, den die Zeitdauer des Anrührens auf die Expansion des Gipses hat, klar und eindrucksvoll. Besonders überraschend wirkt der steile Aufstieg der Expansionskurve während der Vulkanisation, die die Ausdehnung fast ins Unmeßbare steigen läßt. Der Verlauf der beiden Kurven, wovon die eine die Expansionen eines Gipsgemisches, das 60 Sekunden lang gerührt, die andere diejenige eines solchen, das nur 10 Sekunden lang gerührt wurde, darstellen, bestätigen die Aussagen obgenannter Forscher. Es genügt also nicht, zur Herstellung eines Gipsbreies nur reines, möglichst kaltes Wasser zu nehmen und durch Einstreuen von Gips ein mitteldickes Gemisch herzustellen, sondern es kommt im besonderen auch darauf an, wie lange und intensiv dieses Gemisch gerührt wurde. Ein nur 10 Sekunden lang, aber kräftig gerührter Gips bindet mit wesentlich geringerer Expansion ab. Diese Resultate stimmen auch mit den neuesten von *Solbrig* überein, stehen aber denen von *Bennstein* entgegen, der gefunden hatte, daß mit Zunahme der Wassermenge auch eine Zunahme der Expansion erfolge, während er findet, daß die Dauer des Anrührens auf die Ausdehnung ohne Einfluß sei. Auf den Befund von *Parreidt*, daß die Expansion um so kleiner je mehr gerührt und geschlagen werde, wollen wir nicht eingehen, er steht auch einzig da in der Literatur. Die Resultate *Bennsteins* kann jeder leicht selbst widerlegen, ohne komplizierte Apparatur benützen zu müssen. Man verwende einen möglichst großen oberen Abdrucklöffel, wie er für Abdrücke zu partiellen Prothesen zur Verwendung kommt, also mit steilstehenden Rändern, versehe ihn mit einer «Manchette» aus Blei oder Karton und gieße den Löffel so voll, daß über dem palatinalen Teil eine 1 bis 2 cm dicke Schicht entsteht. Machen wir nun zwei «Modelle», das eine Mal den Gips kräftig und nur 10 Sekunden lang, das andere Mal aber 60 Sekunden lang ge-

rührt und nacheinander in denselben Löffel gegossen. Nach dem Erhärten und Herausklopfen des Modells können wir auf dem palatinalen und meist auch über dem alveolaren Teil des Löffels mehr oder weniger große Kondenswassertröpfchen finden, die uns von der Existenz eines Hohlraumes sprechen. Bringen wir jetzt die gewonnenen Modelle nacheinander in den Löffel zurück, so werden wir bei beiden hinten, besonders im palatinalen Teil zwischen Gips und Löffel, einen kleinen Spalt wahrnehmen. Von einer großen Differenz des Spaltes zwischen den beiden Modellen wird aber ein ungeübtes Auge selbst nach 24 Stunden noch nicht viel sehen. Bringen wir jetzt die beiden Modelle je in eine leere Muffel und «vulkanisieren» diese im Dampf nach den üblichen Bedingungen. Nach der Vulkanisation beide wieder in den Löffel zurückgebracht, zeigen diese jetzt Zwischenräume, die ganz erheblich größer sind als vor Vulkanisation. Auffallend ist aber jetzt die große Differenz des sichtbaren Spaltes zwischen den beiden Modellen, die ohne komplizierte Meßapparatur von jedem Auge leicht festgestellt werden kann.

Die Ursachen, die den Gips veranlassen, dermaßen zu expandieren, sind noch gar nicht geklärt. Aus den obgenannten Untersuchungen von *Van't Hoff, Armstrong, Hinrichsen, Weigert* und *Just* geht hervor, daß Kontraktion und Expansion des Gipses enge zusammenhängen und daß eigentlich theoretisch die Kontraktion die Expansion überwiegen müßte, da das Molekularvolumen des Hemihydrates samt den 1½ Mol Wasser um 7,11% größer ist als das des Dihydrates. Nun sind wir ja nicht imstande, unseren Gipsbrei genau mit den 1½ Mol Wasser anzurühren, denn der Gips nimmt einen wesentlich höheren Prozentsatz Wasser auf, als die Hydratationswassermenge beträgt. Der Gedanke, daß gerade in diesem hohen Wassergehalte des angerührten Gipses der Ausgangspunkt der Expansion zu suchen ist, hat viel Wahrscheinlichkeit für sich. *Cavazzi* weist auch auf die erhebliche Volumenzunahme beim Binden des Gipses hin, die er durch die Annahme erklären möchte, daß das zunächst sich bildende Gipsgel mehr Wasser enthält als das die Kristalle bildende Dihydrat, so daß die Volumenzunahme auf die Abscheidung von freiem Wasser zu-

rückzuführen sein würde. *Hehl* empfiehlt zum Gipsanrühren ganz kaltes Wasser, weil die Abbindungstemperatur eine niedrigere, zufolgedessen die durch die Wärme hervorgerufene Volumenzunahme eine geringere sei. *Hehl* geht offenbar von dem Gedanken aus, daß alle Körper in der Wärme expandieren. Nun ist dem aber entgegenzuhalten, daß die Hydratationswärme die Temperatur von 40 ° C kaum erreicht, selbst wenn warmes Wasser zum Anrühren genommen wurde. Bei dieser Temperatur, die kaum genügen dürfte, bei dem denkbarst schlechten Wärmeleiter eine merkliche Veränderung hervorzurufen, würde die Ausdehnung nicht diese Werte erzielen.

Es hat in der Folge nie an Versuchen gefehlt, die Expansion zu unterdrücken, und seitdem man gesehen hat, daß der Gips, der zur Abbindezeitverkürzung mit Salz angerührt war, auch eine geringere Expansion aufwies, hat man allgemein empfohlen, die Volumenzunahme durch Salze zu unterdrücken. Die meisten Publikationen namhafter Forscher wie *Parreidt, Witzel, Wilson, Spence, Prothero, Gysi* und andere beschränken sich darauf, aus der Summe der expansionsverhindernden Mittel Kochsalz oder Kalialaun zu empfehlen; die einen wollen zwar nur von Alaun, andere nur von Kochsalz und die übrigen von beiden Salzen Wirkungen gesehen haben. *Ellerbeck, Herber* und *Hehl* verneinen jeden Einfluß der Salze auf die Expansion. Um nun womöglich selbst Einblick in die Wirkung der Salze auf die Volumenzunahme zu bekommen, wurden auch damit Versuche angestellt. Wir wollen unsere Untersuchung auf die Wirkung der gebräuchlichsten Salze, Alaun und Kochsalz beschränken. Da die Angaben über die zu verwendenden Mengen nicht übereinstimmten, wurden beide Salze in steigender Menge bis zu 4% (auf das Wasser bezogen) verwendet. Größere Prozentsätze konnten nicht in Betracht kommen, weil besonders mit Alaun die Abbindungsgeschwindigkeit dermaßen rasch wurde, daß ein genaues Mischen nicht mehr möglich war. Die Daten aus der Summe all dieser Proben sind im Diagramm auf Fig. 2 vereinigt. Auch diese Zahlen stellen das Mittel aller in Betracht kommenden Werte dar.

Wie zu erwarten war, besteht tatsächlich ein Einfluß dieser Salze auf die Expansion, im Sinne einer Hintenanhaltung. Die Zahlen für die Werte der ersten Expansion liegen für Kochsalz zwischen 0,08 und 0,14 mm, diejenigen für Alaun zwischen 0,05 und 0,12 mm. Wir finden hier die interessante Tatsache, daß die Kurve für 1% NaCl und für 0% und 10 Sekunden lang gerührt, ganz nahe beieinanderliegen. (Alle Mischungen mit Salzen wurden nur 10 Sekunden lang gerührt und dazu destilliertes Wasser von 17° C verwendet.) Wir sehen hier im besondern deutlich den Effekt von 0 bis 4% Salzzusatz und 10 Sekunden lang gerührt gegenüber der Mischung ohne Salzzusatz, aber 60 Sekunden lang gerührt. Die Werte für Alaun liegen hier noch etwas unter denen von Kochsalz auch während der zweiten Expansion, während hier die Kurve für 0% von den Kurven von 1% und 4% sogar umschlossen wird. Der Verlauf der Kurven von 0% bis 4% Kochsalz und Alaun durch die erste und zweite Expansion vermögen uns gut zu erklären, warum in einigen Arbeiten jeder Einfluß durch Salze verneint wird. Wenn ein Gipsgemisch nur kurz, aber kräftig gerührt wird, so besteht tatsächlich kaum ein Unterschied zwischen Mischungen mit oder ohne Salzzusatz. Anders sieht es hingegen aus, wenn man den Gips einer Vulkanisation unterzieht unter genau denselben Bedingungen, unter denen wir Kautschuk vulkanisieren. Da sehen wir erstens, daß alle Proben eine bedeutende Volumenzunahme erfahren haben. Von der beträchtlichen Volumenzunahme salzlosen Gipses haben wir oben bereits gesprochen, sie ist außerordentlich groß. Aber auch die mit Salz vermischten Proben haben durch die Vulkanisation eine Volumenzunahme erfahren. Merkwürdigerweise liegt jetzt die Alaungruppe, die durch die erste und zweite Expansion hindurch die kleineren Werte zeigte, über denen des Kochsalzes. Die Probe mit 1% Alaunzusatz zeigte zudem die niedrigste, die mit 4% die höchste Ausdehnung. Umgekehrt bei Kochsalz. Hier hat 1% den höchsten Wert und 2,5% den niedrigsten. Während die Werte für Alaun höher und etwas mehr auseinanderliegen, sind diejenigen für Kochsalz niedriger und liegen dichter beisammen, das will heißen, daß durch Kochsalzzusatz die Expansion et-

was besser unterdrückt wurde als durch Alaun, mit beiden Salzen aber die Expansion gegenüber den salzlosen Mischungen bedeutend hintenangehalten werden konnte.

Mit der Zugabe von Kochsalz oder Alaun zum Anrührwasser haben wir also ein bequemes Mittel zur Hand, die Volumenzunahme bedeutend herabzudrücken und zugleich die Abbindungsgeschwindigkeit zu erhöhen. Diesen doppelten Gewinn erkaufen wir aber nur mit der Härte des Gipses, auf die, wenn das Modell zur Kautschukvulkanisation dienen soll, in allererster Linie zu achten ist. Es wäre deshalb unzweckmäßig, für ein Modell, das zur Vulkanisation benützt werden muß, Salze zu verwenden, um die Expansion hintenanzuhalten, da dadurch die Härte und Widerstandsfähigkeit bedeutend leidet. Wir werden später noch einfache Mittel kennen lernen, die uns die durch die Vulkanisation bedingte dritte Expansion ganz bedeutend herabdrückt und zugleich die Härte erhöht.

5. Wohl eine der auffälligsten Erscheinungen beim Abbinden des Gipses ist *das Abbinden* selbst, resp. seine letzte Phase, *das Erstarren* und damit der Übergang zu einem wohlgeformten Körper, der eine bestimmte *Festigkeit und Härte* aufzuweisen hat. Gerade diese Eigenschaft des Gipses, in kürzester Zeit hart zu werden, schätzen wir und machen ihn so wertvoll. Die Geschwindigkeit, mit der dieses Erhärten erfolgt, kann sehr beeinflußt werden, wie wir oben gesehen. Aber alles, was die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflußt, läßt auch den Härtegrad des Erstarrten nicht unberührt. Was nun die Härte selbst anbetrifft, so wollen wir im folgenden die verschiedenen Einflüsse kennen lernen, von denen die Festigkeit des Gipses abhängig ist. Jeder, der schon selbst mehr mit diesem Material Umgang gepflogen hat, kennt z. B. den Einfluß des Wassers auf den Gips. Müssen wir ein ausgetrocknetes Gipsmodell beschneiden, dann wissen wir, wie außerordentlich schwer es hält, selbst mit dem schärfsten Messer die Kohäsionskraft, die sich der Teilung widersetzt, zu überwinden. Um sich diese Arbeit zu erleichtern, wird man daher zweckmäßig das Modell sich vorher mit Wasser vollsaugen lassen, dann geht die ganze Prozedur ungleich viel leichter. Das harte Modell ist also durch die Wasseraufnahme weicher geworden.

Etwas ganz Ähnliches passiert, wenn ein solches Modell zur Herstellung einer Prothese benützt und es mit dem Kautschuk einer Vulkanisation ausgesetzt wird. Die Einwirkung des Muffelvorwärmers in kochendem Wasser und die des gespannten Wasserdampfes während der Vulkanisation lassen ein Modell stets weicher und mürbe werden. Der Gips erleidet also in jedem Fall eine Einbuße an Härte. Wasser ist natürlich nicht das einzige Mittel, das die Festigkeit und Härte des Gipses beeinflußt, ihrer sind noch viele andere. Bevor wir aber diese alle kennen lernen, wird es zweckmäßig sein, uns über den *Härte- und Festigkeitsbegriff* Klarheit zu schaffen und uns dann gestützt auf das Ergebnis dieser Definition nach Methoden umzusehen, nach welchen wir die Größe der verschiedenen Einflüsse auf die Härte und Festigkeit des Gipses zuverlässig messen können. Kann die Härte und Festigkeit eines Körpers überhaupt gemessen werden? Die Beantwortung dieser Frage ist nicht leicht. Bei der Besprechung der physikalischen Eigenschaften des Gipses haben wir erwähnt, daß das Kalziumsulfat an zweiter Stelle der von *Mohs* aufgestellten Härteskala steht. Mit diesem Härtevergleich zu einer Reihe von anderen Mineralien ist uns aber für den Begriff der Praxis nicht gedient, denn die Härtedifferenzen, die der Gips durch verschiedene Behandlungsmethoden an und für sich erleidet, lassen sich an Hand der Mohsschen Skala nicht definieren.

In einer ganzen Reihe von Arbeiten, es seien nur die bedeutendsten genannt, haben wohl Autoren wie *Prothero, Spence, Wilson, Ellerbeck, Mathis* und *Gysi* immer und immer wieder darauf aufmerksam gemacht, daß die Härte und Festigkeit des Gipses besonders zu prothetischen Zwecken sehr zu wünschen übrig lasse. Verbesserungsvorschläge aller Art wurden empfohlen, und *Spence* insbesondere hatte es sich zur Lebensaufgabe gemacht, nicht nur zu verbessern, sondern überhaupt ein neues Material zu finden, das den gestellten Ansprüchen besser genüge. Und es ist ihm gelungen, einen Zement zusammenzustellen, der die denkbar besten Eigenschaften auf sich vereinigte. Zum großen Leidwesen der Fachwelt ist dieser *Spence*-Zement aber seit dem Tode seines Erfinders

nicht mehr mit den ursprünglichen Eigenschaften erhältlich, sei es daß das Rezept verloren gegangen oder daß die Produzenten glauben, durch anderweitige Zusätze das Material verbessern zu müssen. Das heute im Handel befindliche Produkt leistet hinsichtlich der Festigkeit und Härte zur Vulkanisation leider nicht einmal mehr so viel wie jeder gewöhnliche Gips. Wie groß aber sind Festigkeit und Härte des gewöhnlichen Modellgipses? Wohl haben einige obgenannter Autoren Zahlen angegeben, von denen wir zum Teil nicht recht wissen, wie sie gewonnen wurden, oder deren Methode einfach darin bestand, unter einem bestimmten Druck eine Stahlkugel oder eine Münze in den Gips zu pressen und sich auf die Angabe zu beschränken, daß die Kugel oder die Münze in dieser Gipssorte mehr oder weniger tief eingedrungen sei als in einer anderen. Solche Methoden sind im Prinzip wohl richtig, sie ergeben aber kein absolutes Maß, das allein geeignet ist, Vergleichswerte zu schaffen. Es war deshalb nötig, sich nach einer Härteprüfungsmethode umzusehen, um womöglich eine zu finden, die gestattete auf einfache Weise und sicher die Härte des Gipses jeweils in einer Zahl auszudrücken. Nun kam es erst darauf an zu wissen, welcher Art die Beanspruchung ist, der wir den Gips aussetzen. Wir wollen erfahren, wie hart der Gips nach dem Erstarren wird, den Einfluß der verschiedenen Herstellungsmethoden des Gipsbreies auf diese Härte kennen lernen und insbesondere die Härtedifferenz erforschen, die ein Modell durch die Vulkanisation erleidet. Es läuft also darauf hinaus, die Widerstandsfähigkeit eines Modells gegen Druck zu benennen, denn in der Tat wird ein Modell zur Herstellung einer Prothese hauptsächlich auf Druck, insbesondere während des Kautschukpressens und durch die Ausdehnung des Kautschuks während der Vulkanisation beansprucht. Die Festigkeit der Materialien wird aber bedingt durch die Kohäsion der Moleküle bzw. Molekülaggregate. Als Maß für die Festigkeit gilt die Kraft, welche erforderlich ist, die Kohäsion zu überwinden. In unserem Falle müssen wir also von einer Druckfestigkeit sprechen. Die Beanspruchung der Druckfestigkeit erzeugt eine Normalspannung im beanspruchten Querschnitt des Materials, und die erzeugenden Kräfte sind immer senkrecht zu

diesen gerichtet. Als Einheit für die Spannung gilt das Kilogramm, bezogen auf die Querschnittseinheit von 1 cm^2.

Mit der Änderung der Spannung ist eine mehr oder weniger große Formveränderung des Materials verknüpft, die eine bleibende oder vorübergehende sein kann. Die vorübergehende Formveränderung kennen wir als die elastische, die Bleibende als die, die im Gegensatz zu dieser die erteilte Formveränderung beibehält. Hieraus ergibt sich der begriffliche Unterschied einer Belastungsspannung und der sog. Eigenspannung. Mit beiden Spannungsarten können zwar bleibende Formveränderungen verknüpft sein, nur verlangt dies von der Belastungsspannung dann einen dermaßen hohen Druck, daß die von ihr erzeugte Formveränderung bereits im Fließbereiche des Materials liegt, während wir von der Eigenspannung dann reden, wenn das Material bereits bei der leichtesten Beanspruchung eine bleibende Formveränderung erleidet. Die Kräfte, die zur Eigenspannung führen, müssen deshalb nicht groß sein. Die Art ihrer Einwirkung spielt aber eine große Rolle. Sie können allmählich wachsend oder stoßweise auftreffen; dementsprechend unterscheidet man statische und dynamische Beanspruchung.

Zur Prüfung von Gips kommt am ehesten eine statische Beanspruchung in Frage und analog der Prüfungen von Gesteinen, Beton, Holz usw. eine solche auf Druck. Mit steigender Druckbelastung steigt natürlich auch die Spannung, und man nennt diese in dem Augenblick, in welchem der Probekörper bricht: die Druckfestigkeit. Zur Prüfung eines Materials auf Druck bedarf es besonderer, eigens dazu hergestellter Probekörper. Die Form der Probekörper ist außerordentlich wichtig, da es beim Druckversuch erforderlich ist, den Probekörper zwischen ebenen Flächen einzuspannen und die Belastung genau zentrisch wirken zu lassen. Der Probekörper muß also genau ebene und parallele Endflächen besitzen. Seine Länge darf in bezug auf den Durchmesser ein gewisses Maß nicht überschreiten. Alle Probekörper müssen in Form und Abmessung einander gleich sein, wenn ihre Prüfung unter Voraussetzung gleichen Materials ähnliche Formveränderungen und Festigkeitsziffern ergeben sollen.

Als Normalform der Probekörper bei Druckversuchen gilt deshalb der Würfel, weil alle mit solchen Körperformen aus gleichem Material angestellten Druckversuche die gleiche Festigkeit ergeben. Die gewonnenen Druckfestigkeitszahlen nennt man daher auch «Würfelfestigkeit». Zur Druckprüfung kommen die Würfel in eine Materialprüfungsmaschine zwischen eine feststehende und eine in einer Kugelschale beweglichen Druckplatte genau zentrisch zu liegen. Der Antrieb der Maschine erfolgt hydraulisch mit Öl und die aufgewendete Kraft wird an einer Neigungswage gemessen. Die Einspannung des Probekörpers ist von großer Wichtigkeit, denn fällt die Längsachse des Probekörpers nicht genau mit der Mittelchse der Prüfungsmaschine zusammen, so ist eine exzentrische Belastung des Körpers die Folge, die das Versuchsergebnis in unkontrollierbarer Weise beeinflußt.

Technik der Härte- und Festigkeitsprüfung.

Es wurden nun von allen zur Untersuchung herangezogenen Gipssorten Würfel von genau 40 mm Kantenlänge hergestellt und diese analog anderen Gesteins- und Bindemittelprüfungen in der Prüfungsmaschine auf Druck untersucht. Als Maß galt die Druckfestigkeit, deren Höhe auf einer Skala der Neigungswage in Kilogramm direkt abgelesen werden konnte. Interessant waren die verschiedenen Bruchformen der Würfel. Die meisten brachen durch «Abschiebung», andere aber zeigten pyramiden- oder kegelförmige Bruchstücke, die sich von der Mantelfläche des Probekörpers loslösten. Wurden diese Platten entfernt, bevor die Tragfähigkeit des Probekörpers vollständig vernichtet war, so zeigten sich zwei pyramidenförmige Reste, deren Grundflächen die Druckflächen des Probekörpers waren und deren Spitzen einander zugekehrt sich berührten. Bei fortgesetzter Steigerung der Druckkraft schoben sich die beiden Bruchstücke dann gegeneinander ab.

Ein Einfluß der Richtung der Druckbeanspruchung auf das Festigkeitsergebnis wurde nicht bemerkt; der Gips gehört also zu jenen isotropen Materialien, die nach allen Richtungen gleiche Festigkeit besitzen. Von großem Einflusse aber war

der Feuchtigkeitsgrad des Gipses auf die Druckfestigkeit, indem mit zunehmendem Wassergehalt die Festigkeit abnahm. Weiter unten aber mehr davon.

Diese Methode der Gipsprüfung entsprach der Druckbeanspruchung des Gipses durch das Kautschukpressen und durch die Ausdehnung des Kautschuks während der Vulkanisation. Sie lieferte in Zahlen faßbare Resultate, forderte aber in jedem Falle wohldefinierte Würfel, die auf mindestens $^1/_{10}$ mm genau abgemessen sein mußten und deren Herstellung in einer dazu angefertigten Form besonderer Sorgfalt bedurfte.

Nun spricht man in der Praxis öfters davon, daß diese Gipssorte härter sei als jene oder daß die Festigkeit in diesem oder jenem Falle zu wünschen übrig lasse. Diese beiden Begriffe werden oft nicht richtig auseinandergehalten, denn es kommt vor, daß man von Härte spricht und damit die Festigkeit meint oder umgekehrt. Es wird daher zum Verständnis des folgenden zweckdienlich sein, vorerst diese beiden Begriffe genauer zu definieren, denn Festigkeit und Härte sind eben zwei verschiedene Dinge. Unter Festigkeit versteht man den Widerstand gegen eine Zusammendrückung und unter Härte den Widerstand, den ein Körper dem Eindringen eines andern entgegensetzt, oder auch denjenigen, der bei gleichem Gesamtdruck die geringere Eindringtiefe erleidet. Der Härtebegriff sagt daher über den Zusammenhang zwischen Belastung und Formveränderung aus, beim Eindringen eines Körpers in einen andern. In dieser Feststellung ist auch schon enthalten, daß der Eindringungskörper nur auf einen kleinen Teil der Oberfläche des eingedrückten Körpers mit diesem in Berührung gelangt und daß daher nur ein kleiner Teil der Oberfläche des letztern durch Druckkräfte in Anspruch genommen ist, während die übrige Oberfläche ohne Beanspruchung bleibt. Der einfache Druckversuch, wie er uns zur Bestimmung der Würfelfestigkeit dient, kommt daher für die Härteerscheinung nicht unmittelbar in Frage. Immerhin aber bezeichnet man aber auch den Körper als den härteren, der beim einfachen Druckversuch eine geringere Zusammendrückung erfährt als ein anderer, und so kann der einfache Druckversuch schließlich auch als der Grenzfall eines Härteprüfungsversuches an-

gesehen werden, bei dem statt eines Teiles, die gesamte Oberfläche an der Beanspruchung teilnimmt und daher die Eindrückung sich über den ganzen Querschnitt des Körpers gleichmäßig erstreckt. Es wäre daher nicht ausgeschlossen, daß auch ein Härteprüfverfahren angewendet werden könnte, das uns vielleicht sogar schneller und einwandfreier zu denselben Resultaten führte, die uns die Prüfung der Druckfestigkeit ergibt. Vergleichshalber wurden daher an denselben Würfeln, die zur Festigkeitsbestimmung durch die Druckprüfung dienten, auch Härteprüfungsversuche angestellt, um festzustellen, ob eine dieser Methoden etwa dieselben Resultate zeitigte wie das Druckverfahren.

Unter Zugrundelegung der vorstehenden Definitionen der Härte unterscheiden sich in der Materialprüfung grundsätzlich zwei Gruppen von Härteprüfungsverfahren:

1. das Eindringverfahren, bei welchem entweder durch statische oder dynamische Kräfte eigenartig geformte Stempel in den zu prüfenden Körper eingetrieben werden, oder
2. das Ritzverfahren, in dem der zu prüfende Körper geritzt wird.

Zür Prüfung von Gips konnte wohl nur das Eindringverfahren in Frage kommen. Es galt jetzt nur zu entscheiden, ob zum Eintreiben der Stempel die Anwendung dynamischer oder statischer Kräfte die besseren Resultate zeitigten. Es wurden zunächst Versuche mit dynamischer Kräfteübertragung, dem sog. Einhiebverfahren, gemacht, aber bald wegen zu großer Zahl ungleichmäßiger Eindrücke gegen das sog. Eindruckverfahren, also Anwendung statischer Kräfte, vertauscht. Das Eindruckverfahren besitzt zurzeit allgemein die größte Bedeutung. Es ist am weitesten ausgebildet und läßt sich übersichtlicher ausführen als das Einhiebverfahren, das zur Erzeugung der Schlagwirkung eben besondere Schlagmittel benötigt, deren Wirkungsweise von mancherlei Zufälligkeiten abhängen.

Von den verschiedenen Eindruckverfahren entschlossen wir uns für die Anwendung der heute am besten ausgebildeten

Brinellschen Kugeldruckprobe. Diese Methode besteht darin, daß man eine Stahlkugel durch Belastung einer Prüfungsmaschine in den zu prüfenden Körper eindrückt. Als Vergleichsmaßstab dient die Belastung, d. h. die Größe der notwendigen Gewichte, um eine bestimmte Eindruckstiefe zu erhalten, oder es dient umgekehrt die gewonnene Eindruckstiefe, resp. der Durchmesser der Eindruckstelle, für eine bestimmte Belastung. Der Druck, der auf die Kugel und damit auf das Material ausgeübt wird, muß natürlich diesem angepaßt sein. Die Druckprüfungsmaschinen, die zur Härteprüfung hauptsächlich von Metallen eingerichtet sind, kommen ihres hohen Druckes und der geringen Abstufungsmöglichkeit wegen zur Gipshärteprüfung natürlich nicht in Betracht. Da solche Maschinen, die nur einen geringen Druck, wie er zur Gipshärteprüfung benötigt wird, nicht zur Hand waren, wurde eine selbstgebaute angewendet. Sie bestand einfach aus einem Hebelarm, der leicht drehbar, gut geführt und so aufgehängt war, daß das Zentrum der Drehachse und das Zentrum der unter dem Hebelarm befestigten Kugel zusammen in einer Ebene lagen. Der Hebelarm hatte eine Länge von 300 mm; in 50 mm Abstand vom Drehpunkt war die Kugel befestigt, und in solchen von 200 bis 300 mm befanden sich Schlitze, in denen Gewichte ihren Angriffspunkt hatten. Zur Erzielung von regelmäßigen, schönen Eindrücken wurden für gewöhnlichen Gips die Belastungen von 500 und 1000 g in 200 mm Entfernung vom Drehpunkt des Hebels gewählt. Das ergibt unter Ausschaltung des Eigengewichtes des Hebels, das bei allen Untersuchungen dasselbe war, eine Belastung von 2 und 4 kg nach den Propositionen:

$$P_1 : P_2 = l_1 : l_2, \text{ woraus}$$

$$P_1 = \frac{P_2 \cdot l_2}{l_1}$$

Die Durchführung der Versuche geschah nun folgenderweise. Der zu prüfende Körper wurde auf eine geschliffene, horizontal gelagerte Glasplatte senkrecht unter die am Hebel befestigte Kugel gebracht, so, daß die Prüfungsebene horizon-

tal und mit der Ebene, in der die Zentren der Drehachse des Hebels und das der Kugel lagen, beim Auftreffen der Kugel zusammenfielen. Damit wurde eine senkrechte Druckwirkung gewährleistet. Der mit Gewichten belastete Hebel wurde nun so weit gesenkt, bis die Kugel auf dem zu prüfenden Gips leicht auftraf, und dann losgelassen. Bei allen Untersuchungen betrug die Dauer der Kugelbelastung genau 5 Sekunden. Die Kleinheit des gewonnenen Eindruckes erlaubte unbeschadet an demselben Probestück mehrere Eindrucksproben vorzunehmen.

Brinell empfiehlt als «Normalkugel» eine solche von 10 mm Durchmesser zu benützen. Aus technischen Gründen wurde hier nur eine solche von 5,5 mm Durchmesser verwendet. Die Eindringtiefe hängt ja nicht allein vom Durchmesser der Kugel ab, sondern in erster Linie von der Höhe der angewandten Kraft, die zum Eindrücken der Kugel benützt wird. Nach *Brinell* soll der Druck P daher so bemessen werden, daß der Eindringungswinkel niemals größer als 90° wird. Als Kräfte kamen deshalb zur Gipsprüfung, je nach Güte des Materials, Belastungen von 2 bis 30 kg in Betracht. Die Durchmesser der so gewonnenen Kugeleindrücke wurden unter dem Mikroskop mit einem Okkularmikrometer gemessen. Das Messen gestaltete sich anfangs aber außerordentlich schwierig, da die Eindrücke, resp. die Peripherie der Eindruckkreise sich vom Weiß der Umgebung nicht abhoben. Sichtbarmachen der Ränder durch Bestreichen mit feinstem Graphitpulver war nicht angängig, da die Ränder der Eindruckskreise leicht verletzt und verschmiert wurden. Besser wurde dies erreicht, indem ganz nahe an das Untersuchungsobjekt ein Beleuchtungsapparat gebracht wurde, wie man ihn zum Mikroskopieren benützt. Das konzentrierte Lichtbündel ganz wenig höher als die Untersuchungsebene eingestellt, alles übrige Licht durch Abdecken nach Möglichkeit davon abgehalten, erzeugte auf der Untersuchungsebene einen hellgrauen Ton, von der sich der Kugeleindruck deshalb gut abhob, da in ihm ein schwarzer Schlagschatten und gegenüber ein hellbeleuchteter Rand entstand. Dadurch waren die Grenzen gut sichtbar gemacht und daher leicht und genau zu messen.

Die Berechnung der Härtezahl erfolgt gemäß den Bezeichnungen nach der Formel:

$$H = \frac{P}{fk} \text{ worin } fk = \pi \cdot D \cdot h \text{ und}$$

$$h = \frac{D}{2} - \sqrt{\frac{D^2}{4} - \frac{d^2}{4}} \text{ also}$$

$$H = \frac{P}{\pi \cdot D \left(\frac{D}{2} - \sqrt{\frac{D^2}{4} - \frac{d^2}{4}} \right)} \text{ kg/mm}^2$$

worin der Durchmesser der Kugel mit D und der der Kugelkalotte mit d und der Druck mit P in kg bezeichnet wird. Einwandfreier und zugleich bedeutend einfacher läßt sich nach *Meyer* die Brinellsche Härtezahl aus folgender Formel berechnen:

$$H = \frac{P}{\frac{\pi}{4} d^2} \text{ kg/mm}^2$$

Die Härte ist gleich dem Quotienten der Druckbelastung P, dividiert durch die Fläche des Eindruckskreises.

Die Härteeigenschaften des Gipses werden also durch die mittleren spezifischen Eindringungswiderstände des Gipses in kg/mm² gemessen, die sie dem Eindringen der Kugel in seine Oberfläche beim Erleiden einer bleibenden Formveränderung entgegensetzen. Dieser Eindringungswiderstand ist mit der Belastung, mit der Oberflächengestalt und mit der Richtung der Eindringbewegung in hohem Maße veränderlich, stellt also eine Funktion dar. Nach *Eug. Meyer* ist es unmöglich, beim heutigen Stande der Wissenschaft diese für alle Fälle oder auch nur für einige wenige einfache Fälle durch physikalisch-mathematische Betrachtung auf eine einfache Größe zurückzuführen. Eine einzige Größe werde dazu überhaupt nicht ausreichen. Die Härte eines Körpers könne daher nicht durch eine einzige Zahl ausgedrückt werden. Man müsse sich darauf beschränken, die Härte durch eine Kurve der Eindringungswiderstände für jeden Sonderfall der Versuchsanordnung anzugeben. Im Diagramm der Fig. 3 wurde versucht, die Härte

für einige gleichartige Fälle als Funktion der Belastung und des Kugeleindruckdurchmessers, plane Fläche und senkrechte Eindringungsbewegung vorausgesetzt, wiederzugeben. Wir ersehen daraus, wie ja zu erwarten war, daß mit steigender Belastung auch der Kugeleindruckdurchmesser größer wird. Berechnen wir einige Punkte der verschiedenen Kurven nach der Brinellschen Formel $H = \frac{P}{\frac{\pi}{4} d^2}$ kg/mm² so ergibt sich:

P kg	HEALEY				PLASTON				WEINSTEIN			
	Vor Vulkanisation		Nach Vulkanisation		Vor Vulkanisation		Nach Vulkanisation		Vor Vulkanisation		Nach Vulkanisation	
	d	H	d	H	d	H	d	H	d	H	d	H
2	0,4137	14,870	1,0000	2,546	0,3448	21,420	1,2413	1,653			1,2413	1,653
4	0,6896	10,660	1,3793	2,677	0,5862	14,820	1,5862	2,024	0,6896	10,660	1,6896	1,776
6	0,8620	10,380	1,5862	3,036	0,7241	14,570	1,8275	2,287	0,8276	10,580	1,9655	1,978
8	1,0000	10,927	1,7931	3,178	0,8620	13,702	2,0344	2,461	0,9655	11,060	2,2068	2,091
12	1,2068	10,590			1,0344	14,290			1,1724	10,780		
16	1,3793	10,713			1,2068	13,986			1,3448	11,360		
20	1,5172	11,062			1,3448	14,080			1,4827	11,850		
30	1,7931	11,880			1,6206	14,540			1,7586	12,430		

Besser als diese Tabelle veranschaulicht die graphische Darstellung die Funktion zwischen Belastung und Eindrucksdurchmesser. Von den Kurven, die im Diagramm der Fig. 3 vereinigt sind, stellen die unteren drei die Werte dar, wie sie 3×24 Stunden nach dem Anmachen der betreffenden Gipssorte gewonnen wurden. Die drei oberen kurzen, steilen Kurven stellen die Werte dar, die von denselben Proben wie die vorigen erhalten wurden, nachdem diese aber einer Vulkanisation ausgesetzt waren.

Der Verlauf dieser Kurven stellt die von *Meyer* geforderte Summe der Eindringungswiderstände für jeden Sonderfall der Versuchsanordnung dar. Es war von vornherein klar, daß es sich bei dieser Prüfungsmethode nicht darum handeln konnte, absolute Daten gewinnen zu können, denn die Berechnung der Härtezahl aus dem Eindrucksdurchmesser konnte nur erfolgen, wenn zugleich alle Umstände, die mit dieser verknüpft

waren, mit in Betracht gezogen wurden. Diese Funktion wird durch den Verlauf der Kurven dargestellt. Dem dringenden Zwange der Praxis folgend, greifen wir zu einem ungefähren Vergleich verschiedener Stoffzustände aber dennoch einen einzigen Eindringungswiderstand als Härtezahl heraus. Dazu berechtigt uns das Ergebnis dieser Untersuchung. Es war

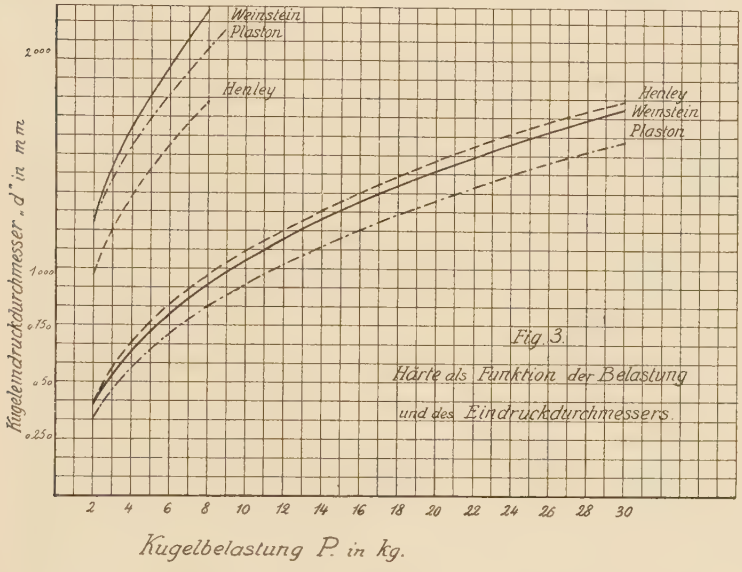

Fig. 3.

zwar auch gleich von Anfang an zu erwarten, daß die Härte eines Körpers ungeachtet der auf ihm ruhenden Belastung stets dieselbe bleiben werde. Aus der Tabelle ersehen wir auch, daß die Härtezahlen ungeachtet der Größe der Belastung immer fast dieselben Werte ergeben. Daß die Härtezahlen vor und nach Vulkanisation nicht unter sich je gleich groß sind, liegt nur an der Unhomogenität des Materials und der Fehlerquellen der Versuchsanordnung. Die Differenzen sind, mit Ausnahme der Belastung von 2 kg, denn auch nicht so groß, als daß man nicht von «*einem*» Härtewert sprechen könnte. Daß die Werte für 2 kg Belastung zum Teil ganz bedeutend größer sind als die, die mit größerem Drucke erzielt wurden, liegt nur daran, daß die Belastung in keinem richtigen Ver-

hältnis zur Härte stand und die damit gewonnenen Eindrucksdurchmesser sehr klein und undeutlich waren und daher relativ große Ablesungsfehler bedingten.

Betrachten wir die oben aufgeführte Tabelle. Darin finden wir für jede der drei untersuchten Gipssorten die Durchmesser des Kugeleindruckes für steigende Belastung vor und nach Vulkanisation und zu jedem Durchmesser die entsprechende Härtezahl. Daraus ersehen wir, daß die Härte, abgesehen von den Werten mit 2 kg Belastung, hier außerordentlich groß ist. Sie beträgt für *Healey* durchschnittlich 10,900 kg, für *Plaston* 14,344 kg und für *Weinstein* 11,245 kg pro 1 mm². Die entsprechenden Zahlen, die nach Vulkanisation erhalten wurden, lauten: 2,860 kg, 2,100 kg und 1,870 kg pro 1 mm², d. h. daß die Härte durch die Vulkanisation eine ganz bedeutende Einbuße erlitten hat, von der wir im Zusammenhang später dann noch sprechen wollen. Diese Untersuchung zeigte uns deutlich, daß wir für die Bedürfnisse der Praxis ohne Bedenken eine Härtezahl zum Vergleich der verschiedenen Sorten herausnehmen dürfen, vorausgesetzt daß die Versuchsanordnungen stets dieselben sind und daß die Größe der Belastung im richtigen Verhältnis zur Härte des zu untersuchenden Gipses steht.

Damit war eine andere Prüfungsmethode gefunden, die wie die Prüfung der Würfelfestigkeit ebenfalls in Zahlen kleidbare Resultate ergab. Es mußten jetzt nur noch diese beiden Prüfungsmethoden miteinander ins Einvernehmen gesetzt werden, um zu erfahren, ob sie gewisse Beziehungen gemeinsam hätten.

Der Verlauf dieser Untersuchung war nun folgender: Von allen zur Untersuchung gelangenden gewöhnlichen Gipssorten wurden wieder Würfel von genau 40 mm Kantenlänge hergestellt. Nach 24 Stunden wurden auf zwei Flächen je zehn Kugeldruckproben gemacht, ihre Eindrucksdurchmesser gemessen und dann die Würfel in einer Prüfungsmaschine einem steigenden Drucke ausgesetzt und ihre Würfelfestigkeit bestimmt. In einer zweiten Serie Würfel, die mit je demselben Gips unter denselben Bedingungen erstellt waren, wurde ebenso verfahren, nur mit dem Unterschiede, daß nach

24 Stunden nur je eine Fläche mit zehn Kugeldruckproben bedacht wurden. Nach dem Messen der Eindrucksdurchmesser wurden die Würfel in eine leere Muffel gestellt und unter üblichen Bedingungen im Dampfraume des Kessels «vulkanisiert». Sofort nach Vulkanisation wurde an je einer zweiten Fläche nochmals zehn Kugeldruckproben ausgeführt, diese

Fig. 4.

gemessen und dann die Würfelfestigkeit bestimmt. Die Resultate, die durch diese beiden voneinander verschiedenen Prüfungsmethoden erhalten wurden, sollten jetzt die Frage beantworten, ob der Widerstand gegen die Zusammendrückung dem Widerstand gegen das Eindringen eines andern Körpers, d. h. die Festigkeit der Härte gleichgesetzt werden durfte, d. h. ob beide Methoden zu denselben Resultaten führten. Wäre das der Fall, dann müßten also die Werte zu je einer Kurve vereinigt, diese beiden zusammenfallen. Bei der ersten Überlegung will dieser Schluß aber recht unwahrscheinlich erscheinen, und doch zeigt uns die graphische Darstellung der Werte in Fig. 4, daß so etwas eintritt. In diesem Diagramm sind auf

der Abszisse elf verschiedene Gipssorten eingetragen und auf der Ordinate die Härtezahl H in kg/mm² und die Würfelfestigkeit in kg/cm². Die oberen drei Kurven zeigen die Werte der Würfelfestigkeit und der Härte 24 Stunden nach Guß des Würfels, die unteren drei Kurven dieselben Werte, nachdem der Würfel erst einer Vulkanisation ausgesetzt war. Das erste, was uns hier auffällt, ist, daß die Werte der Kugeldruckprüfung diejenigen der Würfelfestigkeit ständig begleiten. Beide Kurven, sowohl die für 2 kg wie die für 4 kg Kugelbelastung, laufen besonders der nach Vulkanisation gewonnenen Würfelfestigkeitskurve fast parallel. Daß diese Kurven nicht ganz zusammenfallen, liegt in der großen Unhomogenität des Materials und den Fehlerquellen der Versuchsanordnung. Wenn auch keine vollständige Übereinstimmung vorliegt, so sehen wir doch deutlich, daß die Werte der Kugeldruckproben die der Würfeldruckproben beständig begleiten, woraus der Schluß abzuleiten berechtigt ist, daß die Kugeldruckprobe nach *Brinell* dieselben Werte ergibt wie die Würfeldruckprobe, daß also für die Untersuchung auf Druck von Gips das Würfeldruckverfahren dem Eindringverfahren gleichgesetzt werden darf. Allerdings unter einem Vorbehalt. Berechnet man die Summe von Kilogrammen Druck, die eine Gipssorte pro 1 cm² als Einheit aushält, so muß berücksichtigt werden, daß die Kugeldruckprobe Werte in kg/mm² und die Würfeldruckprobe solche in kg/cm² angibt. Bringt man beide gewonnenen Werte auf dieselbe Einheit, so sieht man, daß die Kugeldruckprobe die viel größeren Härtewerte ergibt als die Würfeldruckhärte, daß also ein Gips, dessen Härte durch die Kugeldruckprobe bestimmt viel härter erscheint, als wenn sie durch die Würfeldruckprobe bestimmt wurde. Woran liegt das?

Für die Erscheinung, für die der Härtebegriff vorzugsweise verwendet wird, ist die Kleinheit der Eindrucksfläche gegenüber der gesamten Oberfläche und damit dem Umstande kennzeichnend, daß die Stoffteile, die in der Mitte der Kugeleindrucksfläche liegen, seitlich nicht oder nur in geringem Maße auszuweichen vermögen und daß dabei ein allseitiger Druck auf diese Teile entsteht. Bei allseitig hohem Druck werden aber nach *Kick* selbst die sprödesten Stoffe bildsam,

und nur dadurch läßt sich erklären, daß derselbe Gips, dessen Würfelfestigkeit 56 kg/cm² (Em. I) beträgt, bei der Kugeldruckprobe mittlere spezifische Drücke von 114,6 kg/cm² bei 4 kg Belastung und darüber hinaus aushalten kann. Es kann also hier nur von Härte gesprochen werden, wenn zugleich an die Erscheinung des Fließens gedacht wird. Um nun die Kugeldruckproben den Würfeldruckproben gleichsetzen zu können, müssen wir in unserem Falle die ersteren Werte durch 2 dividieren. Dieselben Erfahrungen wurden z. B. auch bei der Prüfung von Metallen gemacht, denn graues Gußeisen z. B. hat eine Würfeldruckfestigkeit von 3800 kg/cm², während die Kugeldruckprobe mittlere Werte von 18200 kg/cm² (bei 3000 kg Belastung) ergab. Wie zur Druckfestigkeit wurde auch zur Zerreißfestigkeit eine gewisse Abhängigkeit der Härtezahl als bestehend gefunden. Es braucht nur die Härtezahl mit einem für das jeweilige Material gültigen Koeffizienten multipliziert zu werden, um die Zerreißfestigkeit oder die Druckfestigkeit zu erhalten. Für Gips beträgt dieser Koeffizient etwa 0,5.

Dieses Diagramm zeigt uns ferner ebenso deutlich wie das in Fig. 3, daß ohne Ausnahme alle Gipssorten durch die Vulkanisation eine ganz beträchtliche Einbuße an Härte und Festigkeit erlitten haben. Wie aus nachfolgender Tabelle gut herausgelesen werden kann, haben Würfelfestigkeit und Härte eine Einbuße von über 50% erfahren.

Härte- und Festigkeitsbestimmung.

Mit dem Ergebnis dieser Untersuchung war im Prinzip eine Übereinstimmung beider Härteprüfmethoden gewonnen, und wir wollen uns zu den folgenden Unterschungen zur Verwendung der *Brinell*schen Kugeldruckhärtebestimmung entschließen, da diese Methode gestattet, zur Erreichung genauester Werte mittlere spez. Druckwiderstände an demselben Stück mehrere Proben zu machen und man damit schneller und einfacher ein viel genaueres Mittelresultat erhält als durch das Druckverfahren, wo der Würfel eben nur zu einer einzigen Probe dienen kann.

	Vor Vulkanisation			Nach Vulkanisation			Einbuße
	Würfelfestigkeit	Kugeldruckhärte		Würfelfestigkeit	Kugeldruckhärte		
		$P = 2$ kg	$P = 4$ kg		$P = 2$ kg	$P = 4$ kg	
	kg/cm²	kg/mm²	kg/mm²	kg/cm²	kg/mm²	kg/mm²	%
Lagogue	65	0,990	1,200	11	0,215	0,300	83
Earle	67	1,060	1,267	12	0,223	0,328	82
EMa	42	0,615	0,800	18	0,326	0,394	57
EMo	50	0,762	0,979	23	0,337	0,440	54
EMI	56	0,970	1,084	27	0,413	0,500	52
FMI	58	1,225	1,300	28	0,425	0,515	52
BMa	66	1,158	1,225	30	0,450	0,560	54
LMa	70	1,274	1,360	31	0,477	0,570	56
BMI	76	1,300	1,410	33	0,491	0,620	57
BMo	94	1,410	1,700	39	0,507	0,700	59
LMI	76	1,300	1,410	45	0,540	0,782	41

Nachdem nun die Versuch- resp. Untersuchungsmethoden festgelegt waren, gestalteten sich die Versuchsanordnungen im folgenden ungefähr folgendermaßen. Neue, gut schließende Muffeln, wie sie zur Kautschukvulkanisation dienen, wurden plangeschliffen, d. h. der obere Rand des Muffelunterteils mußte in einer Ebene liegen und genau mit dem Oberteil zusammenpassen. Der Unterteil wurde darauf mit Gipsbrei gefüllt und mit einer plangeschliffenen Glasplatte so gedeckt, daß aller überschüssige Gips über den Rand der Muffel abgequetscht und eine blasenfreie, absolut plane Oberfläche gewonnen wurde. Während des Erhärtens zeigte es sich, daß die Glasplatte in der Mitte gehoben wurde und gegen den Rand hin dann nicht mehr dem Gips auflag. An dieser Stelle wurde jedesmal ein Hauch von Kondenswassertröpfchen niedergeschlagen. Dieses Sichabheben der Glasplatte war die Folge der sich dadurch geltend machenden Expansion, auf deren Größe man aus der Breite des Kondenswasserniederschlagkranzes Schlüsse ziehen konnte. Die damit verbundene Abwölbung der Oberfläche war aber nicht so groß, daß sie die plane Oberfläche in Frage gestellt hätte. Auf dieser Fläche wurden dann die Kugeldruckproben gemacht. Zur Separation vor dem Übergußgips wurde, um die Oberfläche nicht durch

eines der vielen Trennungsmittel wie Öl, Schellack, Talk, Wasserglas etc. zu beeinflussen, eine ganz dünne Zinnfolie verwendet.

Die Errechnung der Härtezahlen erfolgte nach der von *Meyer* angegebenen Formel:

$$H = \frac{P}{\frac{\pi}{4} d^2} \text{ kg/mm}^2.$$

Um die Beeinflussung der Härte des Gipses nach möglichst allen Richtungen hin kennen zu lernen, sollten folgende Untersuchungen gemacht werden: Bestimmungen über den

Einfluß der chemischen Reinheit des Gesteins,
Einfluß der Brennmethode, Brenndauer u. Brenntemperatur,
Einfluß der Art des verwendeten Wassers,
Einfluß der Wasser- resp. Gipsmenge,
Einfluß der Wassertemperatur,
Einfluß der Anrührzeit,
Einfluß der Katalysatoren,
Einfluß des Alters der Probekörper,
Einfluß des Muffelvorwärmens < im Wasserbad / im Sandbad, Brutschrank,
Einfluß der Vulkanisation < im Dampf, / im Wasser.

Inwiefern die Härte des abgebundenen Gipses durch das Rohmaterial, durch Brennmethode, Brenndauer und Brenntemperatur beeinflußt wird, konnten wir selbst nicht prüfen, da man zu diesem Zwecke schon an Ort und Stelle mit einer Gipsfabrik in Beziehung treten muß. Besser konnte dies *Hehl* tun, und wir wollen im folgenden seinen diesbezüglich angestellten Untersuchungen folgen.

Hehl hat allerdings keine Kugeldruckprobe noch die Würfelfestigkeitsbestimmung gemacht, sondern das Maß der Härte aus der Zerreißfestigkeit bestimmt, d. h. er hat einen bestimmt geformten Körper mit Zugkräften beansprucht und diejenige Anzahl Kilogramm pro Querschnittseinheit von 1 cm² der Härte gleichgesetzt, bei der die Kohäsion des Körpers überwunden wurde. In der gleichartigen Gesteins- und Binde-

mittelprüfung kennt man allerdings keine Zerreißfestigkeitsprüfung als Maß zur Härtebestimmung, aber es wäre denkbar, daß auch damit bestimmte Resultate gewonnen werden könnten, die mit der Härte in Beziehung stehen. Von der Überlegung ausgehend, daß die Beanspruchung auf Zug eigentlich nichts anderes ist als ein negativer Druck, so ist doch anzunehmen, daß den von ihm gewonnenen Resultaten einige Berechtigung zukommt. Wenn auch die Resultate *Hehls* durchwegs niedrigere Härtewerte ergeben als die, die in den vorliegenden Untersuchungen angegeben wurden, so will das noch lange nicht heißen, daß sie abzulehnen wären, denn im Grundprinzip stimmen die vorliegenden Daten mit denen *Hehls* überein.

1. *Hehl* untersuchte den Einfluß des Gipsgesteins bezüglich seiner chemischen Reinheit auf den Härtegrad des Gipses und fand, wie zu erwarten war, daß je reiner das Rohmaterial, um so härter der abgebundene Gips wurde.

2. In einem weiteren Versuche untersuchte er den *Einfluß der Brennmethode*, *Brenndauer* und *Brenntemperatur* und fand, daß ein indirekt entwässerter, gebrannter Gips höhere Härte ergibt als ein direkt entwässerter, d. h. ein Gips, der zum Brennen mit der Feuerhitze nicht direkt in Berührung kommt, ist besser als ein solcher, der direkt im Feuer stand. Je kürzer die Brenndauer und zufolge dessen um so höher die Brenntemperatur, um so schlechter, weniger widerstandsfähig ist der abgebundene Gips.

3. Der *Einfluß von der Art des verwendeten Wassers*, d. h. ob Leitungswasser, gestandenes Wasser, gekochtes oder destilliertes Wasser zum Gipsanrühren in Verwendung kam, war von so wenig Differenzen begleitet, daß von einer Besprechung abgesehen werden kann.

4. Anders stand es hingegen um den *Einfluß der Wasser- resp. Gipsmenge* auf die Härte des abgebundenen Gipses. Das Diagramm in Fig. 5 zeigt deutlich, daß die Härte sehr von der dem Wasser zugesetzten Gipsmenge abhängig ist. Der zu dieser Untersuchung verwendete Gips verlangte zu einem mitteldicken Gemisch pro 100 cm^3 Wasser 180 bis 185 g Gips. Wird

nur ganz wenig weniger Gips dem Wasser zugesetzt, dann sinkt auch schon der Härtewert bedeutend, was aus dem steilen Anstieg der Kurve zwischen 150 und 185 g Gipszusatz deutlich hervorgeht. Es ist also nicht angängig, beim Herstellen von Modellen, die auf Härte und Festigkeit beansprucht werden müssen, so viel Gips anzumachen, daß man eine Bat-

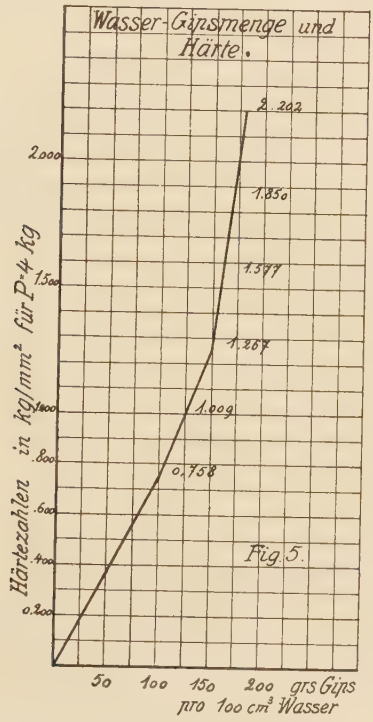

Fig. 5.

terie Abdrücke damit füllen könnte und, um dem vorzeitigen Hartwerden vorzubeugen, deshalb einfach ein dünneres Gipsgemisch herzustellen. Solche Modelle werden, da sie porös sind, beim Kautschukpressen eine große Kompression erleiden. Während der Vulkanisation werden sie dermaßen weich, daß die Kautschukdehnung unbekümmert um Abzugskanäle einfach den Gips komprimieren und damit den besten

Abdruck illusorisch, die mühevollste und genaueste Bißprobe, Messung, Aufstell- und Einschleifarbeit zunichte machen.

Nimmt man aber mehr als das in diesem Falle durch 180 bis 185 g Gips pro 100 cm³ Wasser bestimmte mitteldicke Gemisch, in der Absicht, ein ganz besonders hartes Modell zu gewinnen, so zeigt sich, daß erstens ein solches Gemisch fast nicht mehr verarbeitbar ist, und zweitens, daß die Härte entgegen den Erwartungen nicht zugenommen hat. Dutzende

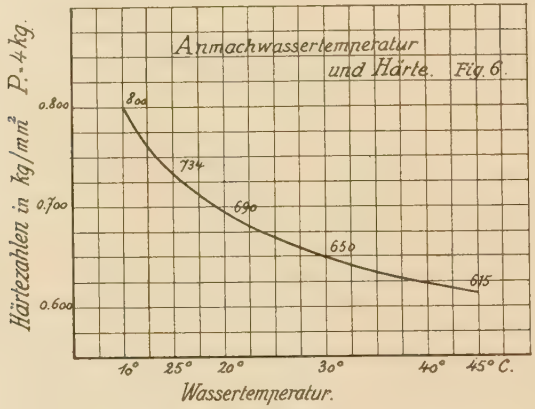

Fig. 6.

von Kugeldruckproben kreuz und quer über die Untersuchungsfläche geführt, zeigten, daß die Härtezahl immer um den Wert des mit dem mitteldicken Gemisches erzielten herumpendelte. Das ließ darauf schließen, daß die Mischung, da zu dick, nicht richtig verarbeitet war, d. h. daß mehr Gips vorhanden, als er für sein Wasseraufnahmevermögen Wasser finden konnte und daher ungelöst von dem rasch, mit großer Expansion erstarrenden Gips mit eingeschlossen wurde.

Im Versuchsfalle beträgt die Härte, wie aus dem Diagramm leicht abzulesen ist, für eine Mischung 100/150 $H = \frac{P}{F}$. 0,5 für $P = 4$ kg:

$$100 : 150 = 63{,}35 \text{ kg/cm}^2$$
$$100 : 160 = 78{,}85 \text{ kg/cm}^2$$
$$100 : 170 = 92{,}50 \text{ kg/cm}^2$$
$$100 : 185 = 101{,}10 \text{ kg/cm}^2$$

5. Eine Untersuchung über den *Einfluß der Wassertemperatur* auf die Härte des Gipses wurde in Fig. 6 graphisch zur Darstellung gebracht. Zur Verwendung kam temperiertes Wasser in Temperaturen von 10° bis 45° C ansteigend, eine Gipssorte, die zum mitteldicken Gemisch ein Mischungsverhältnis von 100 : 130 forderte. Aus dem Verlauf der Kurve geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß die Härte mit zunehmender Wassertemperatur abnimmt. Es wäre daher recht unzweckmäßig, um schnelleres Abbinden zu erzielen, warmes Wasser zu verwenden, da die Härte des so gewonnenen Modells der eines mit ganz kaltem Wasser hergestellten wesentlich nachsteht. Das Ideal wäre also, Eiswasser zu benützen, doch wird das praktisch nicht immer leicht zu beschaffen sein. Schließlich ist es aber auch schon ein Gewinn, nur kaltes Wasser zu verwenden.

6. Bei der Untersuchung der Mittel, die geeignet sind, die Expansion zu beeinflussen, haben wir gesehen, daß im besondern auch die *Dauer des Anrührens* von Gipsbrei von Bedeutung ist. Genau so ist es in bezug auf die Härte. Aus dem ersten Teil der Kurven in Fig. 7, wovon die obere die Werte vor, die untere diejenigen nach Vulkanisation darstellen, ist sehr leicht der Einfluß der Anrührzeit auf die Härte zu erkennen. Ein nur 10 Sekunden lang gerührter Gips bindet wohl langsamer, aber mit kleinerer Expansion und größerer Härte ab als ein solcher, der 60 Sekunden lang gerührt wurde.

7. In demselben Diagramm sind der Verlauf von Kurven zur Darstellung gekommen, die das eine Mal von Gips, dem Kochsalz, das andere Mal von solchem, dem Alaun zugesetzt war, gewonnen wurden. Das obere Kurvenpaar zeigt die entsprechenden Werte, die vor, das untere Paar diejenigen, die nach Vulkanisation gewonnen wurden. Interessant ist, daß, ob Kochsalz, ob Alaun, wir beide Male sehen müssen, daß die Härte mit zunehmender Konzentration abnimmt. Bei Alaun fällt die Härte etwas weniger als bei Kochsalzzusatz. Betrachten wir vorerst nun das Kurvenpaar, das vor Vulkanisation gewonnen wurde. Da fällt uns erstens auf, daß selbst eine Konzentration von 2% Salz immer noch die besseren Härtewerte ergibt als ein Gips, der wohl ohne Salzzugabe,

aber 60 Sekunden lang gerührt wurde. Alle anderen Mischungen zu den Proben wurden nur 10 Sekunden lang gerührt. Immerhin ist aber eine Härteeinbuße salzhaltigen Gipses jeder Konzentration gegenüber salzlosem und auch nur 10 Sekunden lang gerührtem zu konstatieren.

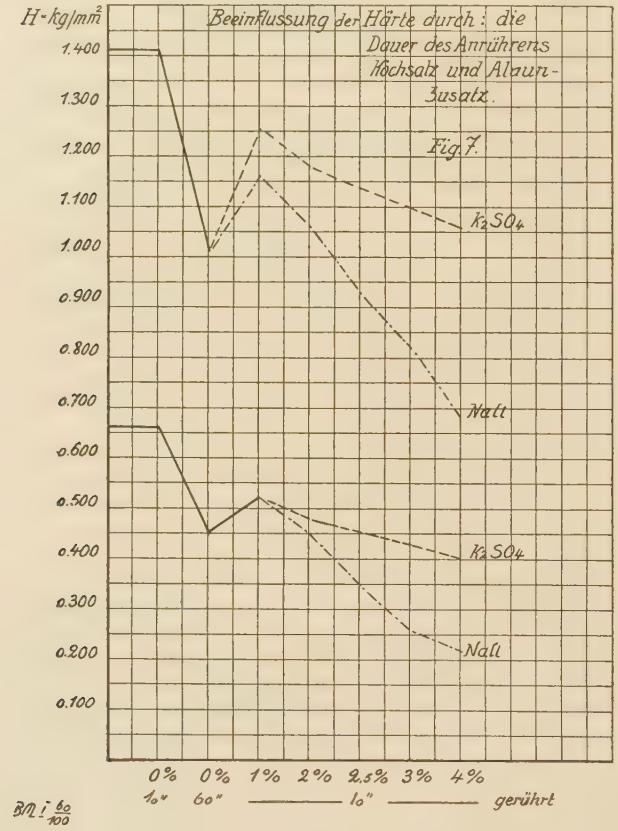

Fig. 7.

Das Interessanteste aber ist, wie in Fig. 3 und Fig. 4 schon dargestellt wurde, der Einfluß, den die Vulkanisation ausübt. Wir sehen auch hier die Härte ganz bedeutend fallen, was auch in Fig. 8 nochmals zur Darstellung gekommen ist und später im Zusammenhang besprochen werden soll.

Im Diagramm letzterwähnter Fig. 8 wird im besondern die *Beeinflussung der Härte des Gipses durch Kochsalz* nochmals dargestellt. Zu dieser speziellen Untersuchung kam eine andere Gipssorte als in den vorangehenden Untersuchungen zur Verwendung, aber auch hier zeigt sich genau dasselbe. Das Mischungsverhältnis betrug 100 : 130, das sich ergebende

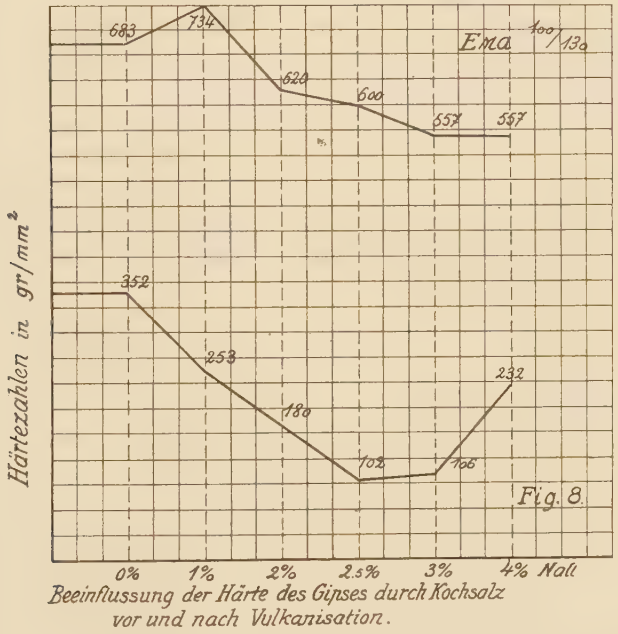

Fig. 8.

mitteldicke Gemisch wurde stets 10 Sekunden lang gerührt, das Salz vorerst stets im Wasser gelöst und das Ganze erstarrt nach 24 Stunden untersucht. Betrachten wir vorerst nur die obere Kurve, die vor Vulkanisation gewonnen wurde. Auf der Abszisse ist die Konzentration des Kochsalzes, auf der Ordinate sind die Werte der Härtezahlen für $P = 4$ kg Kugelbelastung aufgezeichnet. Während wir in Fig. 7 einen Abfall der Härte schon von 1% Kochsalzkonzentration an sehen, finden wir hier mit 1% zuerst eine kleine Zunahme an Härte

von ca. 34,15 kg/cm² auf 36,70 kg/cm² und erst mit 2% Konzentration eine Härte, die unter der des salzlosen Gipses liegt. Mit zunehmender Konzentration fällt dann die Härte noch mehr.

Dieses Ansteigen der Kurve von 0% auf 1% Kochsalzkonzentration und der Umstand, daß die Kurve auch bei höherer Konzentration nicht so steil abfiel wie die in Fig. 7, ließ uns das Experiment öfters wiederholen, doch stets mit genau demselben Erfolge. Da der Verlauf der Kochsalzkurve nach Vulkanisation in Fig. 7 wie in Fig. 8, im Anfang wenigstens, trotzdem es zwei verschiedene Gipssorten waren, mit denen die Versuche gemacht wurden, miteinander übereinstimmten, lag der Gedanke nahe, daß die beiden ersteren Kurven nicht unter denselben Bedingungen gewonnen wurden und nur zufolge dessen nicht übereinstimmende Resultate ergaben. Die Bedingungen, an die alle Untersuchungen gleichermaßen geknüpft waren, stimmten hier nur insofern nicht überein, als die oberen Kurven in Fig. 7 nach 2×24 Stunden und diejenigen in Fig. 8 nach 1×24 Stunden spätestens gewonnen wurden. Es war also denkbar, daß das Alter der Probekörper hier von bestimmendem Einflusse war.

8. Es erhob sich daher die Frage, wann der Gips auf seine Härte geprüft werden sollte, sofort nach dem Abbinden, nach 24 Stunden oder noch später. Die Lösung und die einheitliche Befolgung dieser Frage konnte von ausschlaggebender Bedeutung sein. Je älter und damit um so ausgetrockneter eine Probe ist, um so härter ist der Gips. Ein acht Tage altes, trocken gelagertes Gipsmodell ist härter als ein solches, das nur zwei Stunden alt ist. Den Anforderungen der Praxis entsprechend wurden alle Proben 1 Stunde, 24 Stunden und 2×24 Stunden nach dem Abbinden mit je 10 Kugeleindrücken bedacht und gemessen. Von der Voraussetzung ausgehend, daß ein Modell meist doch erst nach Verlauf von 24 Stunden seit dem Abbinden frühestens zur Kautschukvulkanisation benützt wird, wurde daher meist auf diese Werte abgestellt. Mit dieser Überlegung ist uns aber das Verhalten der beiden oben erwähnten Kochsalzkurven nicht erklärt, denn wenn die Werte der einen Kurve von Proben, die 24 Stunden früher ge-

macht wurden als die, deren Werte durch die andere Kurve dargestellt sind, so können wir doch annehmen, daß die Kurve, die nach 1×24 Stunden gewonnen, gegen die, die erst nach 2×24 Stunden erhalten wurden, einfach einander parallel laufen müßten. Warum dies nicht zutrifft, werden wir erfahren, wenn wir den Verlauf der Härtekurven über eine größere

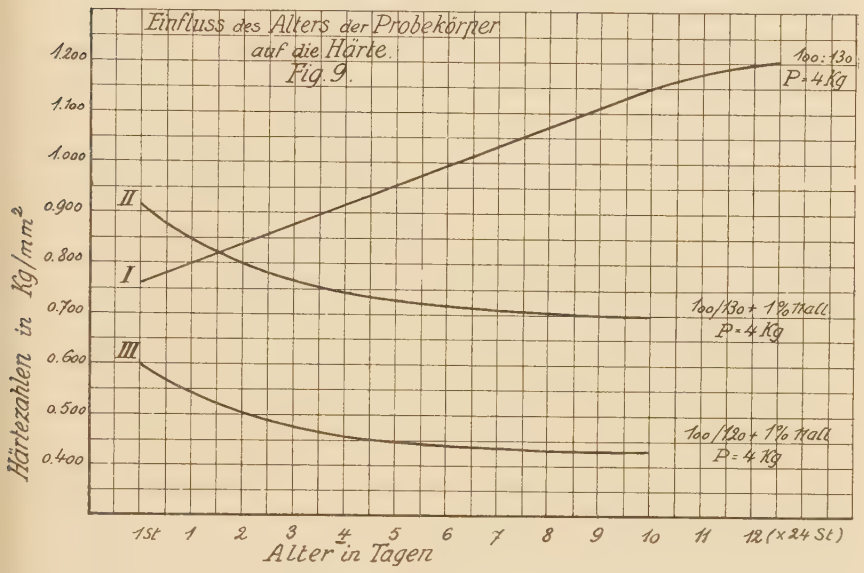

Fig. 9.

Zeitspanne hinaus verfolgen. So sehen wir an ein und demselben Probestück bei stets derselben Belastung, daß, was wir aus täglicher Erfahrung kennen, mit zunehmendem Alter auch die Härte zunimmt. Dies geht deutlich aus dem Verlaufe der Kurve I im Diagramm der Fig. 9 hervor. Diese Gipsproben, deren Härtewerte durch diese Kurve repräsentiert wird, sind aus einer Gipssorte hergestellt, die zum mitteldicken Gemisch ein Mischungsverhältnis von 100 : 130 forderten. Die Proben wurden nach 1 Stunde und nach 1 bis 12 mal 24 Stunden geprüft und die Mittelwerte daraus zur Kurve I vereinigt. Wir ersehen daraus, daß es eigentlich zur genannten Härtebestimmung notwendig wäre, zu jedem Punkt der Kurve den Feuch-

tigkeitsgrad der Probe zu bestimmen, was leider unterlassen wurde. Dies ist nun aber weniger von Belang, denn zum Vorwärmen der Muffel vor dem Kautschukpressen und beim Vulkanisieren kommen unsere Modelle sowieso mit Wasser zusammen und haben Gelegenheit, sich damit zu sättigen. Deshalb sollten die Untersuchungen eigentlich am wassergesättigten Gipse vorgenommen werden. Dieser Forderung wurde dadurch nachgelebt, daß die Proben sofort nach dem Abbinden auf die Härte geprüft wurden. Die Differenz zwischen einer Stunde und 24 Stunden alter Gipsprobe ist aber gering.

Die Kurven II und III im Diagramm der Fig. 9 veranschaulichen das Verhalten der Härte des Gipses, der mit Kochsalz angerührt wurde. Beide Kurven sind von Gipsproben gewonnen, die mit derselben Gipssorte wie die der Kurve I, nur daß hier je noch 1% Kochsalz zugesetzt, angerührt wurden. Die Proben zu Kurve II sind ebenfalls in einem Mischungsverhältnis von 100 : 130, die der Kurve III in einem solchen von 100 : 120 hergestellt. Bei allen Proben betrug die Kugelbelastung stets 4 kg, die Untersuchung erstreckte sich hier auf 10 Tage.

Aus Kurve I geht deutlich hervor, daß Gips ohne Zusätze mit dem Alter härter wird und bei absoluter Trockenheit sein Härtemaximum erreicht. Die Kurven II und III zeigen, daß kochsalzhaltiger Gips mit dem Alter weicher wird. So paradox es klingt, so hatten wir doch Gelegenheit, bei mehreren Untersuchungen stets dasselbe konstatieren zu können.

Hieraus geht also hervor, daß es nicht gleichgültig ist, nach welcher Zeit der Gips untersucht wird, und daß es im besonderen nicht angängig ist, kochsalzhaltigen Gips mit salzlosen Mischungen zu vergleichen, ohne zugleich das Alter der Proben zu erwähnen. Jetzt können wir auch den uns erst unverständlichen Verlauf der oberen Kurve in Fig. 8 leichter erklären. Salzhaltiger Gips ist nach dem Abbinden immer härter als salzloser. Während aber salzloser Gips mit dem Alter härter wird, wird salzhaltiger weicher. Der zunehmende Härtewert salzlosen Gipses und der abnehmende des salzhaltigen kreuzen sich etwa am zweiten Tage nach dem Anrühren resp. Abbin-

den. Wenn wir also die Härte salzlosen und salzhaltigen Gipses miteinander vergleichen wollen, so müssen wir nicht nur auf das Alter der Proben achten, sondern stets den interessanten Verlauf der Kurven I und II uns vergegenwärtigen.

9. Schon zum Beginn dieser Untersuchungen wurde der *Einfluß des Wassers* auf den Gips erwähnt. Soll ein altes, ausgetrocknetes Modell beschnitten werden, so werden wir das Modell sich vorerst mit Wasser vollsaugen lassen, da darnach die ganze Prozedur ungleich viel leichter von statten geht. Das harte Gipsmodell ist also durch das Tränken mit Wasser weicher geworden. Nehmen wir jetzt an, wir hätten eine anzufertigende Prothese soeben in der Muffel mit Kautschuk gestopft und schicken uns nun an, den Kautschuk zu pressen. Bevor der Kautschuk gepreßt werden kann, muß er erst richtig durchwärmt werden, da er dadurch weicher und gefügiger wird, sich somit leichter in alle Zwischenräume und jeder Kontur des Modells besser anschmiegen wird. Je weicher der Kautschuk ist, um so geringer wird der Pressedruck sein müssen, um den Kautschuk wie gewünscht zu dirigieren. Es ist daher üblich, die gestopfte Muffel im Wasserbade zu erwärmen, und es braucht nach *Spence* mindestens 15 Minuten der Siedehitze, bis das Innere der Muffel, also der Kautschuk, auch auf diese Temperatur gebracht ist, bei der er sich am besten pressen läßt. In diesem Wasserbade nimmt der Gips Gelegenheit, sich mit Wasser vollzusaugen, wird also gerade dann weich, wenn wir die größten Ansprüche an ihn stellen wollen. Der Gips wird also, besonders wenn der Kautschuk nicht genügend vorgewärmt ist, dem Pressedruck nicht absolut standhalten, sondern eine mehr oder weniger große Kompression erleiden, wenn nicht gar brechen. Um diese Gipsdeformation zu vermeiden, wurde versucht, den Kautschuk richtig zu erwärmen und zu erweichen, *Spence* nimmt vor dem letzten Schraubengang, da die Kompression gerade dann am größten, etwas Kautschuk heraus, andere haben ohne Erfolg die Erwärmung der Muffel im Sandbade empfohlen. Diese letztere Idee, dem Gips die Möglichkeit, sich mit Wasser vollzusaugen und damit weicher zu werden, dadurch zu nehmen, daß man

die Muffel trocken erhitzt hat, gewiß bestimmte Berechtigung. Diese Methode ist aber recht umständlich und nicht einwandfrei. Bessere Erfolge wurden mit einer Art Brutschrank erzielt, den wir verwendeten. Dieser Schrank besteht aus einer ungefähr kubischen Schwarzblechkiste, die wir einfach auf ein Gasrechaud passend stellten. Durch eine untere Öffnung wird das Schrankinnere erhitzt und die Temperatur mit einem Thermometer kontrolliert. Durch Anbringen mehrerer Etagen im Innern ist es möglich, die von Wachs befreiten Muffelteile langsam zu trocknen und auf höhere Temperatur zu bringen, indem man die Muffelteile auf höhere oder tiefere Etagen bringt. Das Anheizen resp. das Trocknen des feuchtnassen Gipses muß langsam erfolgen, damit der sich bildende Wasserdampf sukzessive entweichen kann und nicht eine kleine Explosion verursacht, der zufolge das Modell samt Einbettgips aus der Muffel geschleudert wird. Der Gips der so vorgewärmten Muffeln war widerstandsfähiger und vermochte den Pressedruck besser auszuhalten.

Gipsfestigkeit und Kautschukpressen.

Nun erhebt sich noch die Frage nach der Höhe des Pressedruckes und sein Verhalten zur Gipsfestigkeit. Besehen wir uns nochmals Fig. 4 und nehmen wir uns zur Berechnung irgendeine gute Mittelsorte heraus, z. B. LMa mit einer Würfelfestigkeit von 70 kg/cm². Nehmen wir jetzt an, wir hätten aus diesem Gips ein großes Oberkiefermodell von ca. 54 cm² Oberfläche eingebettet und gestopft und schickten uns nun an, den gestopften, vorgewärmten Kautschuk zu pressen. Wird das Modell den Pressedruck aushalten? Der gestopfte und vorgewärmte Kautschuk stellt ein hydraulisches System dar, das allen auf ihn ausgeübten Druck gleichmäßig auf seine Unterlage, auf das Modell verteilt. Nehmen wir ferner an, daß der Gips seine Würfelfestigkeit von 70 kg/cm² vorerst beibehält, so errechnet sich die Festigkeit des Modells aus den beiden Daten zu $54 \cdot 70 = 3780$ kg. Bei der Materialbeanspruchung darf aber selbstverständlich nie bis zur Bruchgrenze gegangen werden, sondern man rechnet als Maximum der Druckbeanspru-

chung immer nur einen Drittel der Bruchkraft, d. h. man beansprucht ein Material nie über dreifache Sicherheit hinaus. Um also sicherzugehen, unser Modell beim Kautschukpressen nicht zu zerstören, sollte bloß ein Druck von $\frac{54 \cdot 70}{3} = 1260$ kg angewendet werden.

Nun aber erleidet das Modell durch das Muffelvorwärmen im Wasserbade und besonders während dem Ansteigen des Druckes zur Vulkanisationstemperatur eine ganz beträchtliche Einbuße an Härte, sie sinkt auf 31 kg/cm² herab, d. h. der Gips unseres Modells wird nur noch einen Druck von 1674 kg resp. 837 kg bei nur zweifacher und 558 kg bei dreifacher Sicherheit aushalten. Durch das Muffelvorwärmen allein sinkt natürlich der Härtewert nicht dermaßen, aber er wird sich bestimmt zwischen den beiden Werten 3780 kg und 1674 kg bewegen.

Um nun zu erfahren, wie groß der Druck ist, den wir mit einer der von uns gebräuchlichen Muffelpresse auszuüben vermögen, diene nachfolgende Berechnung einer solchen. Wir wollen auf die Ableitung der Formel verzichten und begnügen uns damit, sie selbst hier wiederzugeben:

$$Q = \frac{M}{r} Ctg\ (\alpha + \varphi)$$ worin

$M = P.h$, das Moment, das am Hebel angreift,
r = mittlerer Spindelradius,
α = Steigungswinkel der Spindel,
φ = Reibungswinkel.

M, r, α sind an jeder Presse leicht abzumessen, der Reibungswinkel φ ist hingegen sehr vom Zustande der Presse abhängig. In Zahlen gekleidete Angaben über die Größe der Reibung konnten nicht gefunden werden. Wir haben uns dadurch geholfen den Winkel φ zu errechnen, daß einfach die Kraft der ganzen Presse an einer geeichten Meßdose gemessen wurde, womit man rückgängig in der Lage war, aus dem Resultate Q den Winkel φ zu bestimmen. Die verwendete Presse ist die im Handel übliche Kautschukpresse mit einem Spindeldurchmesser von 22/27 mm (mittlerer Spindelradius 12,25 mm),

20 Schraubengängen pro 100 mm, also mit einem Steigungswinkel α von 0,5 mm und einer Hebelarmlänge von 15,5 resp. 31 cm. Die Meßdose, ein Fabrikat der Firma Amsler & Cie., bestand darin, daß durch das Zusammendrücken eines Zylinders in einer Glaskapillare je nach Größe des Druckes ein Quecksilberfaden vorgetrieben wurde. Die Niveaudifferenz des Quecksilberspiegels zwischen dem erhaltenen Höchststand und dem Ruhezustand galt als Maß, und der ausgeübte Druck konnte durch Zurückschrauben einer Mikrometerschraube an einer geeichten Skala in Kilogramm direkt abgelesen werden.

Nun wurde zuerst gemessen, welcher Druck mit einer solchen Presse von Hand ausgeübt werden kann. Den Hebelarm mit beiden Händen gefaßt und gedreht, konnten auf die Unterlage leicht alle Werte zwischen 0,780 Tonnen bis 6,150 Tonnen Druck ausgeübt werden. Bei besonderer Anstrengung unter Aufstemmen des Fußes, wie man ab und zu Gelegenheit hat zu beobachten, daß Muffeln gepreßt werden, war auch ein Druck von 10,000 Tonnen zu erreichen. Der Anwendung solch hoher Druckkräfte hat *Gysi* dadurch abgeholfen, daß er einfach den Hebelarm von 15,5 resp. 31 cm auf 6 resp. 12 cm kürzte und zwischen Preßteller und Muffel noch eine Feder einspannte, die einen Druck von 200 kg aufnahm und langsam weiterpflanzte. Damit ist natürlich die Möglichkeit genommen, solch enorm hohe Kräfte zu erzeugen. Aber auch nur mit einer Hand den Spindelkopf umfaßt und zugedreht, konnte doch noch ein Druck von 1,175 Tonnen ausgeübt werden. Selbst dann, wenn die Spindel nur mit Daumen und Mittelfinger in Bewegung gesetzt wurde, resultierte immer noch ein Druck von 0,705 Tonnen. Wir sehen daraus, daß im allgemeinen sehr hohe Drucke erzeugt und angewendet werden.

Zur genauen Bestimmung der Kraft Q konnte diese Methode natürlich nicht genügen, da die aufgewendete Muskelkraft nicht gemessen wurde. Zu diesem Zwecke wurde eine Zugkraft von 10 und 20 kg senkrecht auf den Hebelarm vermittelst einer Drahtseilübertragung wirken gelassen. Die Resultate dieser Untersuchungen ergaben für eine Belastung von 10 kg bei einer Hebelarmlänge von 15,5 cm, Spindel geölt, Druckkraftwerte zwischen 1500 bis 1750 kg und bei 20 kg

solche von 3000 bis 3500 kg. Aus diesen Zahlen errechnet sich die Reibung zwischen 10 und 20%, es beträgt der Winkel φ also = 0,05 bis 0,1.

Kehren wir jetzt zu unserem Beispiel zurück und vergleichen wir die Höchstwerte, die Bruchkraftwerte von 3780 kg und 1674 kg unseres Modells und bedenken wir, daß der feuchte Gips viel weniger widerstandsfähig ist als der trockene, daß sein Bruchkraftwert zwischen den beiden genannten Werten liegt, und vergleichen diesen mit den Druckkraftwerten der Presse, so sehen wir gleich, daß es gar keiner besonderen Anstrengung bedarf, um die Bruchgrenze unseres Modells zu überschreiten. Schon die Anwendung von nur 20 kg Zug- resp. Druckkraft am Hebelarm der Presse genügen vollkommen, unserem Modell die größte Deformation beizubringen, denn einem Druck von 3000 bis 3500 kg sind die meisten Gipssorten nicht gewachsen.

Wir haben oben erwähnt, daß sich der Kautschuk zwischen den beiden Muffelhälften verhalte wie ein hydraulisches System. Erst wird der Muffeloberteil über dem Unterteil schweben, bis durch die Kraft der Presse die Muffel ganz geschlossen. Der Einfachheit halber haben wir erst angenommen, daß der Kautschuk lediglich den mit der Muffelpresse ausgeübten Druck vom Oberteil der Muffel auf den Unterteil weitergibt und auf das Modell verteilt. Wie verhält sich aber der Kautschuk selbst gegenüber dem Gips?

Nehmen wir an, wir hätten eine Muffel gestopft mit Überschuß und sind jetzt daran, die vorgewärmte Muffel zu pressen. Wurde genügend lang vorgewärmt, so daß das Innere mindestens auch Siedetemperatur hat, was zu erreichen ein Kochen in Wasser von 15 Minuten voraussetzt, so wird der jetzt relativ weiche Kautschuk, der sich in der Siederhitze etwas gedehnt hat, durch die Kraft der Presse zusammengedrückt, er wird jeden Hohlraum für sich in Anspruch nehmen und schließlich den sich immer mehr nähernden Muffelhälften durch Abfließen in die geschaffenen Überflußkanäle Platz machen. Geschieht das Zusammenpressen aber zu rasch und ist besonders der Kautschuk nur ungenügend vorgewärmt, so wird er nicht Zeit finden, in die Überflußkanäle auszu-

fließen, er wird das Modell einfach komprimieren und zerstören. Daß nicht immer ein Bruch vorkommt, liegt daran, daß sich der Übergußgips natürlich ebensoviel komprimieren läßt wie das Modell und daß letzteres, besonders wenn es nicht hohe Alveolarränder besitzt, größere Kompression erduldet, bevor er bricht, als ein solches, das hohe Ränder besitzt. Es passiert aber noch etwas anderes.

Die Würfeldruckfestigkeit eines Gipses habe so und so viel kg/cm² ergeben. Bringen wir jetzt zwischen die Stirnfläche des Würfels und der Druckplatte der Druckmaschine ein dünnes Wachs oder Kautschukblatt und pressen den Würfel, dann wird er uns zu unserem Erstaunen nur einen Bruchteil der gewöhnlichen Festigkeit aufweisen. Er bricht bei weit geringerer Belastung. Woran liegt das?

Verwendet man nämlich bei unebener Stirnfläche des Würfels zum Abgleichen eine nachgiebige Zwischenlage zur Druckverteilung, z. B. Blei, dessen Festigkeit an der Fließgrenze geringer als die Druckfestigkeit des zu prüfenden Materials, so fließt bei Erreichung der Fließgrenze das Blei der Zwischenlage seitwärts ab, und die Wirkung ist nicht nur aufgehoben, sondern es wirken jetzt die leicht verschiebbaren Bleiteilchen der Zwischenlage in den Poren und Höhlungen der Druckfläche sprengend auf den Probekörper. Die ermittelte Festigkeit ist niedriger, als wenn ohne Zwischenlage geprüft worden wäre. Genau so oder noch verheerender wirkt Kautschuk, der als Zwischenlage genommen wird. Durch den Druck der Muffelpresse und den großen Ausdehnungskoeffizient des Kautschuks während des Erhitzens im Vulkanisator wird der Kautschuk in die Poren des Gipses getrieben, und diese kleinen Keile wirken sprengend auf den Gips des Modells und des Übergusses.

Fassen wir zusammen und bedenken, daß die Kraft der Presse groß und der Kautschuk als Keil sprengend auf den Gips wirkt, dann müssen wir angesichts der Härtezahlen, die wir gewonnen, sagen, daß die Härte unserer Gipsfabrikate eigentlich sehr gering ist und in keinem Verhältnis steht zu den Druckkräften, die angewandt werden müssen, um den Kautschuk in Form zu pressen. Ist nun aber die Muffel unter

größter Vorsicht endlich gänzlich geschlossen, ohne daß eine große Kompression zu befürchten war, oder gar Bruch eingetreten ist, dann lauert noch ein Feind des Guten, der in der Lage ist, unsere Gipsmodelle zu beschädigen.

10. Bringen wir die starr verschraubte Muffel jetzt in den Vulkanisator und erhitzen langsam auf die vorgeschriebene Temperatur von 165° C, so wird der Kautschuk eine beträchtliche Ausdehnung erfahren; zugleich wird mit zunehmender Temperatur unter der Spannkraft des Dampfes die Härte des Gipses bedeutend abnehmen. Die Ausdehnung des Kautschuks wird einen Teil davon in die Überflußkanäle abfließen lassen. Bei unrichtiger Anordnung der Abzugskanäle wird bei starr verschraubter Muffel aber ein beträchtlicher Teil davon den jetzt sowieso weicher werdenden Gips komprimieren, was am Vulkanisationsprodukt noch leicht daran zu erkennen ist, daß zwischen die Flächen der beiden Muffelhälften Kautschuk ausgeflossen ist. *Gysi* hat sehr richtig nachgewiesen, wie man diese Kompression des Modells leicht umgehen kann, indem man das alte System der Radialabzugskanäle mit der neueren Methode von *Snow*, dem Ringkanal verbindet, vor dem Pressen die Muffel richtig und genügend vorwärmt, das Pressen selbst langsam und vorsichtig vornimmt. Die Muffel sollte dennoch nicht starr verschraubt werden, damit während dem Steigen der Temperatur von 100° C bis 165° C die Kautschukdehnung, die mit elementarer Gewalt erfolgt, Platz greifen kann. Ist die Muffel starr verschraubt, so werden die paar Radialabzugskanäle nicht genügen, den überfließenden Kautschuk allein aufzunehmen, sondern die Kraft, mit der die Kautschukdehnung erfolgt, wird das jetzt sowieso weiche Modell komprimieren. Ist die Muffel aber nicht starr verschraubt, so werden sich die beiden Muffelhälften etwas voneinander heben. Hat die Ausdehnung vollständig Platz gegriffen, dann setzt mit der eigentlichen Vulkanisation das Stadium der Kontraktion ein, die wir nicht verhindern, der wir aber zu Beginn dadurch entgegenkommen, daß wir die Muffeln, welche sich bei der Dehnung leicht öffneten, jetzt mit der Zentralschraube des Vulkanisierkessels (vorausgesetzt, daß eine solche vorhanden ist) wieder sorgfältig schließen.

Wenn bei der Beobachtung all dieser Vorsichtsmaßregeln dennoch unbefriedigende Resultate erzielt werden, so liegt das zum größten Teil an der schlechten Eigenschaft des Gipses, dem Pressedruck nicht zu widerstehen und im besondern durch die Vulkanisation dermaßen an Härte und Widerstandskraft einzubüßen. Besehen wir uns nochmals die Fig. 4, 7 und 8, wo uns recht deutlich der Einfluß, den die Vulkanisation auf die Härte ausübt, klargelegt wird, und berechnen wir nur die Härteeinbuße der in Fig. 4 aufgeführten Gipssorten, dann finden wir solche von 41% bis 83%, Zahlen, die geradezu aufmerken lassen. In den besagten Figuren stellen jeweils die oberen Kurven die Werte dar, die 1×24 Stunden oder 2×24 Stunden nach Anmachen des Gipsbreies erzielt werden, die unteren Kurven diejenigen, die sofort nach beendeter Vulkanisation erhalten werden konnten. Zu diesem Zwecke wurde stets darauf geachtet, daß alle zur Untersuchung mit Gips gefüllten Muffeln nicht in das Kesselwasser zu stehen kamen, sondern im reinen Dampfraum vulkanisiert wurden. Eine Voruntersuchung, in der der Einfluß der Wasservulkanisation gegen die Dampfvulkanisation untersucht wurde, ließ uns für die letztere entscheiden. Gips, der im Wasser vulkanisiert wurde, war meist viel weicher als der gleiche, der im Dampfraum gestanden hatte. Besonders auffällig war dieser Unterschied in der Härte salzhaltigen Gipses. Solcher, der im Dampf vulkanisiert war, wie aus den Kurven in Fig. 7 und 8 hervorgeht, war immer, zum Teil ganz bedeutend weicher als salzloser. Salzhaltiger Gips aber im Wasser vulkanisiert, wurde meist gerade zu Brei verwandelt, so daß er überhaupt nicht mehr auf Härte geprüft werden konnte, und wenn noch irgendeine Resistenz vorhanden war, dann war sie immer so gering, daß das Eigengewicht des Hebels genügte, die Kugel tief einzudrücken.

Versuchen wir uns zu erklären, warum der Gips mit Wasser zusammengebracht dermaßen an Härte einbüßt, so können wir fast nichts anderes annehmen, als daß durch das Wasser die feinen Gipsbalken, die wie die Spongiosa des Knochens aufgebaut sind und die Poren umschließen, gelöst werden. Ist dem Gips Kochsalz beigefügt worden, dann leidet die Härte

durch das Wasser noch mehr. Da Gips an und für sich sehr schwer löslich ist, wird er durch das lange Verweilen im Kesselwasser des Vulkanisators etwas gelöst und ausgelaugt, was die Härte beeinträchtigt. Ist dem Gipsanmachwasser aber Kochsalz beigegeben worden, dann entstanden, wie wir bei der Erklärung der Löslichkeitserhöhung gesehen haben, unlösliches $CaCl_2$ und lösliches Na_2SO_4 nach der Formel:

$$Ca^{\cdot\cdot} + SO_4'' + 2\,Na^{\cdot} + 2\,Cl' = CaCl_2 + Na_2SO_4$$

Im kochsalzhaltigen Gips sind also die beiden Salze mit eingeschlossen. Kommt nun solcher Gips mit Wasser in Berührung, längere Zeit, wie beim Vulkanisieren im Kesselwasser, dann wird nicht nur wie oben etwas Gips gelöst, sondern auch das leicht löslich Natriumsulfat herausgelaugt und damit die Widerstandsfestigkeit bedeutend herabgesetzt.

Bei der Vulkanisation im Dampfraume wurde nun sicher durch den Dampf auch von beiden Salzen gelöst, aber nicht ausgelaugt, weshalb der Gips widerstandsfähiger blieb. Diese Gründe veranlassen uns, die Wasservulkanisation zu verwerfen. (Wenn hier von Gipsvulkanisation gesprochen wird, so geschieht dies nur des leichtern Verständnisses halber, denn Gips kann selbstverständlich nicht vulkanisiert werden, denn darunter versteht man nur die Vereinigung von Kautschuk und Schwefel zu einem harten Produkt durch höhere Temperatur. Wir gebrauchen den Gips ja nur als formgebendes Mittel, und er muß als solches eben die Vulkanisationsbedingungen mit auf sich nehmen.)

Einige andere Beobachtungen seien hier noch erwähnt. Beim Untersuchen der Härte des Muffelinhaltes wurde diese nicht überall als gleich befunden. Alle Kugeldruckproben der vorliegenden Untersuchungen wurden auf der durch Abdecken mit geschliffener Glasplatte erzeugten Gipsfläche im Muffelunterteil, also im Muffelzentrum unternommen. Wurden nun vergleichshalber die Gipspartien untersucht, die direkt unter dem Deckel der Muffel lagen, so zeigten zu unserem Erstaunen diese Partien desselben Gipses eine geringere Härte. Wir können uns dies nicht anders erklären, als daß wir annehmen,

daß sich am Metall mehr Wasser kondensiert hat und damit der Gips stärker beeinflußt wurde.

Im allgemeinen wurden nur zugeschliffene, exakt schließende Muffeln verwendet. Nach den oben erwähnten Erfahrungen mußte angenommen werden, daß schlecht schließende Muffeln dadurch, daß sie dem Wasser leichter den Eintritt erlauben, von Einfluß auf die Härte des Gipses sein werden. Zu dieser Untersuchung wurde eine Muffel verwendet, die jahrelang schon gedient und nicht immer besonders sorgfältig behandelt wurde. Zum Entfernen der Gipsresten wurde auch hier oft ein Hammer verwendet, dessen Schlag die Muffelränder zerstört, zerschlagen hatte. Diese Muffel schloß nur noch höchst mangelhaft. In ihren Unterteil wurde genau so Gips gefüllt und abgedeckt wie bei den übrigen Versuchen und der Überguß ebenso auf die Zinnfolie als Trennungsschicht gegossen. Nachdem die Muffel gipsgefüllt ebenfalls einer Vulkanisation unterzogen war, wurden auf der ebenen Untersuchungsfläche von Rand zu Rand quer über das Zentrum eine Reihe von Kugeldruckproben gemacht und deren Durchmesser gemessen. Schon von bloßem Auge war leicht zu konstatieren, daß der Durchmesser der Eindrücke vom Zentrum gegen den Rand hin beständig zunahm, also der Gips am Rande, wo er durch die schlecht schließende Muffel dem Einflusse des Wassers und Dampfes mehr ausgesetzt war, an Härte bedeutend eingebüßt hatte.

Mathis schreibt das Weicherwerden des Gipses während der Vulkanisationshitze auch einer Dehydratation zu, eine Annahme, die viel Wahrscheinlichkeit für sich hat. Inwiefern dies zutrifft, muß durch exakte Untersuchungen noch dargetan werden. Von der Überlegung ausgehend, daß der Gips während der Vulkanisation fast derselben Temperatur ausgesetzt wird wie das Gipsgestein, aus dem er gewonnen wurde, hat die Ansicht von *Mathis* bestimmte Berechtigung, denn es wäre nicht einzusehen, warum ein Gips, der durch Brennen auf 150° bis 180° C dehydriert wurde, jetzt durch eine Erhitzung auf 165° bis 170° C nicht ebenfalls, unbekümmert um die Wasserdampfatmosphäre, auch wieder dehydrieren sollte.

Künstliche Gipse: «Artificial stone».

Alle diese leidigen Umstände, die den Gips dermaßen an Härte und Festigkeit einbüßen lassen, haben *Spence* veranlaßt, nach besserem Material Umschau zu halten. Lange Jahre hatte er sich damit beschäftigt, und es ist ihm endlich gelungen, den bekannten, nach ihm benannten Spence-Zement-Gips zu finden, der die denkbar besten Eigenschaften auf sich vereinigte. Er zeigte keine Expansion, hatte genügend Härte, Festigkeit, Eigenschaften, die er auch während der Vulkanisation beibehielt. Ein nicht gerne gesehener Übelstand war der, daß die Abbindezeit eine so außerordentlich lange war. *Spence* selbst hat seinem Zement-Gips, um dieser zu begegnen, bis zu einer bestimmten Konzentration Katalysatoren beigesetzt zur Abbindezeitbeschleunigung. Damit konnte aber die Abbindezeit nicht auf diejenige des Gipses herabgedrückt werden, ohne daß die guten Eigenschaften des Materials dadurch benachteiligt wurden. Dem Spence-Zement-Gips mußte auch dann noch eine Abbindezeit von 2 bis 4 Stunden und mehr eingeräumt werden, darnach erhärtet, er aber allen Ansprüchen vollauf genügte.

Seit dem Tode des Erfinders und dem Aufbrauch der Vorräte ist diese Komposition im Handel aber leider nicht mehr in ihrer ursprünglichen Zusammensetzung erhältlich. Der neue Zement hat wohl eine sehr kurze Abbindezeit, ähnlich wie Gips, aber seine Härte wird durch die Vulkanisation dermaßen in Mitleidenschaft gezogen, daß er schlechter erscheint als das Gros der gewöhnlichen Gipssorten. Dieser Übelstand hat eine Anzahl anderer Produzenten auf den Plan gerufen, und jeder glaubte ein dem ursprünglichen Spence-Zement-Gips ähnliches Produkt erzeugen zu können. Es wäre ja in der Tat zu begrüßen, wenn wieder ein Material gefunden würde, das unseren Anforderungen besser Rechnung trägt. Im folgenden wurden ein halbes Dutzend dieser im Handel als sog. «Artificial stone» befindlichen, als besonders hart und widerstandsfähig empfohlenen Gipssorten untersucht. Mit der Bezeichnung «Artificial stone» soll wohl angedeutet werden, daß es sich um besonders harte Produkte handelt. Und in der Tat

ist die Härte und Druckfestigkeit der untersuchten Sorten zum Teil phantastisch groß. Fünf dieser stammen aus Amerika und eine aus England. Hier wollen wir kurz die einzelnen Sorten bezeichnen und die vom Produzenten angeführten Vorteile kurz wiedergeben.

1. «Brophy» wird als plastischer Granit angeboten, als ein Material zur Herstellung von Modellen, die durch das Muffelpressen und während der Vulkanisation nicht zerstört werden können. In der Gebrauchsanweisung wird empfohlen, ein ganz dickes Gemisch herzustellen. Das angewandte Mischungsverhältnis von 1 : 3 erstarrte aber dermaßen rasch, daß es unmöglich war, überhaupt irgendeine Form zu füllen. Um ein gerade noch verarbeitbares Gemisch zu erhalten, konnte deshalb über ein Mischungsverhältnis von 1 : 2 nicht hinausgegangen werden. Die Abbindungsgeschwindigkeit war dabei immer noch dermaßen rasch, daß man ordentlich flink sein mußte, um vor dem Einsetzen des Abbindens mit Formfüllen fertig zu sein.

2. Auch der heute im Handel befindliche «Original Spence-Zement-Gips» wurde zur Untersuchung mit einbezogen. Auch diese Sorte wird unter anderem sehr zur Vulkanisation empfohlen, da die damit hergestellten Modelle keine Kompression erleiden sollen. In der beiliegenden Anordnung wird empfohlen, unter andauerndem Rühren so viel Material zum Wasser zu setzen, bis die Mischung krümelig werde. Dann soll der Gumminapf auf dem Tisch leicht aufgeschlagen werden, was zur Folge habe, daß damit die Mischung wieder sahneartige Konsistenz erhalte und noch mehr Pulver zugeführt werden könne. Zum Schlusse soll die ganze Mischung noch wie Fensterkitt zwischen den Händen geknetet werden. Die ganze Mischungsprozedur nehme drei bis fünf Minuten in Anspruch. Die Abbindezeit betrage 20 Minuten bis zwei Stunden, könne aber durch Alaunzusatz beschleunigt werden.

Die Anordnung befolgend, wurde erst wieder eine Mischung im Verhältnis von 1 : 3 hergestellt und versucht, wie verordnet, das Ganze zu kneten. Die Abbindungsgeschwindigkeit war aber dermaßen rasch, daß man schon nach zwei Minuten eine

feste Masse in Händen hatte. Mit Mischungsverhältnissen von 1 : 2, 1 : 2,5 und 1 : 2,9 waren bessere Erfolge zu erzielen, doch mußte von einem Durchkneten Abstand genommen werden, da auch bei diesen Verhältnissen die Abbindung sehr rasch erfolgte.

3. «Austin» ist ein Material, das nicht speziell für Modelle, die der Kautschukvulkanisation dienen sollen, empfohlen wurde. Wenn es dennoch mit einbezogen wurde, so geschah dies aus dem Grunde, weil es gut jeden Vergleich mit den voraufgehenden aushalten konnte. In Verhältnissen von 1 : 2 und 1 : 2,5 wurden praktisch verarbeitbare Mischungen gefunden, die in fünf Minuten schon erstarrt und so hart waren, daß sie dem Eindruck eines Fingernagels gut widerstanden.

Die nächstfolgenden drei Sorten unterscheiden sich so wenig voneinander, daß sie gut zusammen besprochen werden können.

4. «Healey», 5. «Weinstein», 6. «Plaston»; alle drei werden im besondern zur Herstellung von harten Modellen empfohlen, die die Härte auch während der Vulkanisation beibehalten sollen. In den Gebrauchsanweisungen werden Mischungsverhältnisse von 1 : 3,25 bis 1 : 3,75 empfohlen zu wählen, Mischungen, die zu verarbeiten allerdings viel Aufwand von Zeit und Kraft erfordern. Es ergibt sich dann aber eine Konsistenz wie ungefähr die von Fensterkitt, die ähnlich dem Amalgam verlangt, daß das Material in die Form gestopft werden muß. Die Abbindungsgeschwindigkeit ist nicht so groß, als daß man nicht Zeit fände, gut und gründlich das Material zu durchkneten und richtig zu stopfen. Nach zwei Stunden ist das Ganze immerhin aber doch schon so erhärtet, daß es unbedenklich aus seiner Form genommen werden kann.

Auch diese sechs Sorten wurden wie der gewöhnliche Gips auf Härte und Festigkeit geprüft und im besonderen Wert darauf gelegt, ihr Verhalten während der Vulkanisation zu erfahren. Zu den in Fig. 10 in Kurven dargestellten Resultaten der einzelnen Sorten muß gesagt werden, daß sie zum Teil wenigstens einander nicht vergleichbar sind. Von «Healey», «Weinstein» und «Plaston» sind wohl Probekörper in je gleichem Mischungsverhältnis von 1 : 3,5 hergestellt und auch

sonst unter gleichen Bedingungen gewonnen worden. Von den drei übrigen Sorten «Brophy», «Spence» und «Austin» konnten aber nur Probekörper mit den verarbeitbaren Mischungen von 1 : 2, 1 : 2,5 und 1 : 2,5 erhalten werden. Es war beabsichtigt,

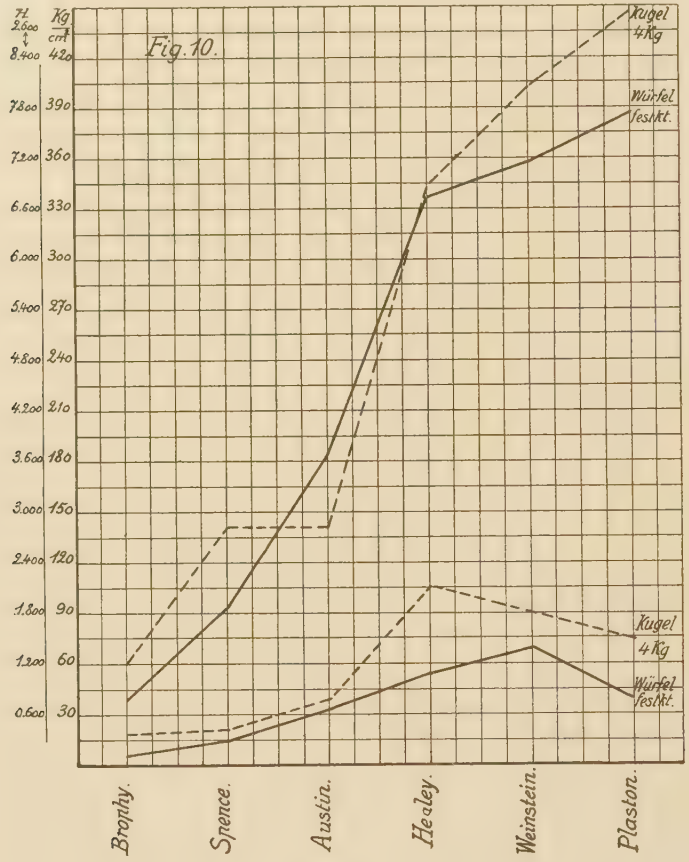

Fig. 10.

womöglich alle Probekörper aller Sorten unter genau denselben Bedingungen zu gewinnen, um die gewonnenen Werte einander gegenüberstellen zu können. Die Eigenschaft der ersteren drei Sorten «Brophy», «Spence» und «Austin», so rasch zu erhärten, verhinderten aber diesen Plan. Dieser Umstand ließ daran denken, so wie bei gewöhnlichem Gips die

Probekörper aus dem mitteldicken Gemisch hergestellt wurden, hier jetzt die Proben aus dem bestmöglichst verarbeitbaren Gemisch einander gleichzusetzen. Der Zweck der Übung war aber, zu erfahren, wie die Vulkanisation jede einzelne Sorte beeinflußt. Im Diagramm der Fig. 10 zeigt das obere Kurvenpaar, bestehend aus den Werten der Würfeldruckprobe und der Kugeldruckprobe, die Härte und Festigkeit an je 3×24 Stunden alten Würfeln als Probekörper. Auffallend ist auch hier, daß die Werte der Kugeldruckproben diejenigen der Würfelfestigkeit begleiten; daß dies nicht so schön parallel erfolgt, wie man wünschte, mag daran liegen, daß die Kugelbelastung von $P = 4$ kg höher gewählt werden sollte. Bei einer Kugelbelastung von $P = 8$ kg laufen die gewonnenen Härtezahlen den Würfelfestigkeitswerten besser parallel. Zur Kugeldruckprobe nach Vulkanisation genügten 4 kg Druck aber vollauf, warum diese beiden Kurven eingezeichnet worden sind. Es kam ja nicht darauf an, genaue Zahlen über die Größe des Vulkanisationshärteverlustes anzugeben, es genügte vielmehr nur zu erfahren, ob diese Materialien halten, was sie versprechen, und in diesem Falle angeben zu können, wievielmal besser diese sind als gewöhnlicher Gips.

Die Würfelfestigkeiten von «Brophy» und «Spence» halten sich noch durchaus in Grenzen, die von guten Sorten gewöhnlichen Gipses auch erreicht, ja überboten werden. Diejenige von «Austin» steigt aber schon auf die respektable Höhe von 185 kg/cm². Außerordentlich hohe Werte aber erreichen die drei letzteren Sorten: «Healey» mit 337 kg/cm², «Weinstein» mit 358 kg/cm² und «Plaston» mit 381 kg/cm². Das sind Härten und Festigkeiten, die weitaus genügen würden, dem Druck, den wir zum Kautschukpressen aussetzen müssen, unbeschadet zu widerstehen. Zudem haben alle diese «Artificial stone» keine oder nur eine kleine Expansion oder gar eine kleine Kontraktion. Diese Vorteile der außerordentlichen Härte und der Ausdehnungslosigkeit würden den Nachteil der längeren Abbindezeit voll aufwiegen.

Nun wurde eine zweite Serie von Probewürfeln unter genau denselben Bedingungen hergestellt, nach 3×24 Stunden ihre Kugeldruckhärte bestimmt, die mit denen der ersten Serie

übereinstimmten, und dann die Würfel in eine leere Muffel gestellt und unter üblichen Bedingungen im Dampf vulkanisiert. Sofort nach dem Abkühlen des Apparates wurden Kugeldruckproben vorgenommen, die gewonnenen Eindrücke gemessen und schließlich ihre Würfelfestigkeit bestimmt. In der nachfolgenden Tabelle gehen die Werte und ihre Beziehungen zueinander hervor.

	Vor Vulkanisation		Nach Vulkanisation		Vulkanisationseinbuße in
	Würfelfestigkeit	Kugeldruckhärte $P = 4$ kg	Würfelfestigkeit	Kugeldruckhärte $P = 4$ kg	
	kg/cm²	kg/mm²	kg/cm²	kg/mm²	%
Brophy . .	40	1,274	8	0,343	80
Spence . .	93	2,803	13	0,435	86
Austin . .	185	2,803	33	0,778	82
Healey . .	337	6,822	54	2,105	84
Weinstein .	358	8,060	63	1,776	82
Plaston . .	381	9,668	39	1,518	89

Von den ersten drei Sorten war zu erwarten, daß sie trotz den Anpreisungen durch die Vulkanisation an Härte einbüßen werden und Werte ergeben, wie gewöhnlicher Gips sie auch ergibt, da ihre Würfelfestigkeitswerte vor Vulkanisation schon von unbedeutender Höhe waren. Im übrigen hatten aber diese Würfel ihre Maße beibehalten, und auch ihre Oberfläche zeigte keine irgendwelchen Veränderungen.

Anders war es aber bei den drei letzten Sorten. Auch hier wurden je ein Würfel in je einer Muffel im Dampf vulkanisiert. Wie erstaunte man aber beim Wiederöffnen der Muffel! Statt dem wohlgeformten Würfel lagen jetzt jeweils eine Summe von Stücken in der Muffel, wie wenn eine Explosion stattgefunden hätte. Die erzielten Resultate ließen erst an der Richtigkeit der Versuchsanordnung zweifeln. Aber als nach mehrmaliger Wiederholung unter allen erdenkbaren Modifikationen der Versuchsanordnungen immer wieder dieselben negativen Resultate erzielt wurden, mußte man sich fügen. Die-

jenigen Würfel, die nicht auseinandergefallen waren, zeigten deutlich, daß eine ganz enorme Expansion stattgefunden hatte, denn statt der ursprünglichen 40 mm Kantenlänge des Würfels konnten jetzt solche von 46 bis 48 mm abgelesen werden. Um dieses Verhalten noch etwas mehr erkennen zu können, wurden die Würfel dann wie ein Modell vollständig eingegipst mit gewöhnlichem Gips und dann vulkanisiert. Auch dann griff eine kleine Expansion Platz, die immerhin ganz unbedeutend war gegenüber der vorigen. Wir dürfen annehmen, daß sie durch den Einbettgips daran verhindert wurde. Da die Würfel vor dem Eingipsen mit Talk oder Vaseline bestrichen wurden, gelang es, nach der Vulkanisation diese aus ihrer Umhüllung leicht zu befreien und zu prüfen. Nur so konnten die Zahlen für die Härtewerte von «Healey», «Weinstein» und «Plaston» nach Vulkanisation gewonnen werden. Diese sind aber in praktischer Hinsicht wertlos. Wohl betten wir ja unsere Modelle zum Vulkanisieren auch ein, aber die Modelloberfläche liegt doch frei, resp. wird wohl von Kautschuk überdeckt, der aber den mit elementarer Gewalt expandierenden «Artifical stone» daran nicht verhindern kann.

Die Resultate dieser Untersuchungen zeigen, daß die Festigkeit und Härtebeständigkeit der sog. «Artifical stone» während der Vulkanisation trotz den Anpreisungen der Produzenten eine absolut unbefriedigende ist. Zu Kronen und Brückenarbeiten, für orthodontische Zwecke und dergleichen werden im besondern «Healey», «Weinstein» und «Plaston» selbst den größten Ansprüchen, die man an ein Modell punkto Härte und Festigkeit stellen kann, vollauf genügen, zur Herstellung einer Kautschukprothese aber nicht.

Zu gleichen oder ähnlichen Resultaten kommen *Matthis* und *Ellerbeck* in ihren Untersuchungen. Besonders wertvoll erschien uns diejenige von *Mathis* deshalb, weil er auch den Einfluß der Vulkanisation mit berücksichtigte, und auch deshalb, weil er einen Vulkanisator konstruiert hatte, der zur Vulkanisation und zur Druckprüfung zugleich verwendet werden konnte. Wie er die Härte und Festigkeit geprüft hat, ob mit der Kugeldruckprobe oder der Würfeldruckprobe, konnte

nicht ermittelt werden. Mit seinem Apparat konnte er Druckprüfungen bei jeder Kesseltemperatur vornehmen und somit den Gips resp. das verwendete Material gerade dann prüfen, während welcher es der schädigenden Dampfeinwirkung ausgesetzt war. Damit war er auch in der Lage, genau zu verfolgen, wann zeitlich der Gips seine Härte einbüßt. Aus seinen Untersuchungen kommt er zum Schlusse, daß alle Modellgipse 42 bis 73% ihrer Druckfestigkeit während den 23 Minuten einbüßen, während welcher die Temperatur des Vulkanisierapparates von Zimmertemperatur 21° C auf Vulkanisationstemperatur von 160° C gebracht werden muß. Das Material wurde also vor Ablassen des Dampfes auf seine Härte geprüft. Der Druckfestigkeitsunterschied an Würfeln, die im Kessel unter Druck geprüft, gegenüber solchen, die erst nachdem sie dem Kessel entnommen geprüft worden waren, betrug ca. 30%. Darnach müßten also in der vorliegenden Arbeit die Vulkanisationshärteverluste um ein Drittel geringer angesetzt werden.

Mathis hat auch Versuche mit den sog. «Artificial stones» unternommen. Unter anderen hatte er auch den alten Original Spence-Zement-Gips und «Weinstein» geprüft und sollen hier vergleichshalber die von ihm gefundenen Werte wiedergegeben werden. Die Druckfestigkeit von Spence-Zement-Gips nach dem Erhärten (englisches Maß umgerechnet, Alter der Probekörper nicht angegeben) nach ihm 387,6 kg/cm² und sinkt durch die Vulkanisation bei 160° C im Kessel geprüft auf 151,2 kg/cm². Die entsprechenden Zahlen für «Weinstein» lauten: 214,0 kg/cm² und 73,64 kg/cm².

Auch *Ellerbeck* hat sich mit Druckprüfungen gewöhnlichen Gipses und der sog. «Artificial stone» beschäftigt, ihr Verhalten während der Vulkanisation aber nicht untersucht. Er kommt auch zu denselben Resultaten, wonach ein guter Gips nach dem Erhärten im Durchschnitt eben nicht mehr als ca. 50 kg/cm² aushält.

Nachhärten gewöhnlicher Gipssorten.

Wie aus den voraufgehenden Versuchen hervorgeht, sind die untersuchten, als besonders hart werdende Gipsprodukte angepriesenen sog. «Artificial stone» nicht in der Lage, den Mangel an Festigkeit und Härte gewöhnlichen Gipses hinsichtlich der Vulkanisation zu ersetzen. Setzen wir Volumenbeständigkeit voraus, dann kann sorgfältig behandelter gewöhnlicher Gips mit diesen künstlichen Gipsen sehr wohl konkurrieren, denn ihre Würfelfestigkeit nach Vulkanisation erreicht immer noch die Werte der letzteren. Da uns auch diese Produkte im Stiche lassen, lag der Gedanke nahe, ob vielleicht nicht durch nachträgliches Härtermachen der Gipsmodelle die Festigkeit und Härte des gewöhnlichen Gipses erhöht werden könnte.

In seiner Zusammenfassung der Fehlerquellen hat *Gysi*, um die Kompression des Gipses auf ein Minimum zu beschränken, unter anderem auch ein nachträgliches Härten der Modelle mit konzentrierter Boraxlösung oder mit Wasserglas empfohlen. Diese Idee war nicht neu, denn in der Stukkaturkunst ist das nachträgliche Härtermachen des Gipses bekannt. Die Methoden bestehen einfach darin, die Porosität des Gipses durch nachträgliches Einbringen unlöslicher Stoffe aufzuheben und damit den Gegenstand widerstandsfähiger zu machen. Dies zu erreichen wird durch Bestreichen oder durch Tränken in Salzlösungen versucht, zu denen namentlich Alaun, die schwefelsauren Metallsalze von Eisen, Kupfer, Zink, Aluminium, dann Wasserglas, Baryllösungen, Kieselsäure, Ammoniumtriborat etc., ferner die fetten Öle, Stearin, Leim, Dextrin, Harz, Sandarak und andere gehören. Aber alle diese Mittel scheinen keine besonderen Resultate ergeben zu haben, weil die Salzlösungen und die anderen Substanzen eben nur an der Oberfläche ihre Wirkung äußern, während die Tiefenwirkung mehr oder weniger mangelhaft bleibt. Um diese besser zu erreichen, hat man vorgeschlagen, die Objekte wie die einzubringende Lösung auf höhere Temperatur zu bringen, allein auch die damit gewonnenen besseren Resultate können keinen Anspruch auf wirklich gute Härtung erheben. Und

wenn es auch durch Kombination von Härtungsverfahren gelingen sollte, Gipsproben viel härter zu machen, so fragte es sich doch, ob die so gewonnenen Härten auch dem Einflusse der Vulkanisation widerstehen werden.

Die bekanntesten Härtungsverfahren lassen sich einreihen in solche, die sich auf die Behandlung des fertigen Gipsgusses beziehen, und solche, bei denen durch Zusätze zum gießbaren Gipsbrei schon dem Gipsguß bei seinem Erstarren eine größere Härte verliehen werden soll.

Bei der Behandlung des fertigen Gipsgusses wird das Härten durch Tränken mit Lösungen geeigneter fester Stoffe oder durch Tränken in geschmolzenen Stoffen erreicht. In beiden Fällen, besonders aber in letzterem Falle muß der Gipsguß auf mäßig hohe Temperatur vorgewärmt sein. Das Tränken mit geschmolzenen Stoffen verlangt gleichzeitig noch absolute Trockenheit des Gusses. Für die in dieser Richtung anzustellenden Versuche war von vorneherein klar, daß alle diejenigen Mittel, die im Wasser oder in der Wärme quellen oder löslich sind, wie Leim, Dextrin, Sandarak, Gelatine, fette Öle, Stearin etc., zur Härtung nicht in Frage kamen. Aus der Summe aller sonst noch empfohlenen Mittel wurden etwa zwei Dutzend der am geeignetsten erscheinenden ausgesucht und Vorversuche damit angestellt. Viele dieser Härtemethoden mußten nach den ersten Proben der Voruntersuchung deshalb ausgeschieden werden, weil der Aufwand an Arbeit und Material in keinem Verhältnis stand zum Härtegewinn.

Zwei besonders hart werdende Gipsprodukte des Handels sind der Marmorzement und der Parianzement. Ersterer besteht aus gewöhnlichem guten Gips, der nach dem Brennen mit einer Alaunlösung getränkt und im Ofen nochmals gebrannt wird. Gerade dieses Salzgehaltes wegen verliert er sehr an Festigkeit während der Vulkanisation. Der Parianzement wird wie Marmorzement hergestellt, nur wird statt Alaun der gebrannte Gips mit einer Boraxlösung getränkt. Zum Anrühren dieses Zementes soll eine Weinsteinlösung (90 g pro 1 l Wasser) verwendet werden. Dieses Produkt war gegenwärtig nicht erhältlich zu machen und entzog sich einer Untersuchung.

Ein patentiertes Härtungsverfahren besteht darin, die fertigen Gipsstücke mit Lösungen von Ammoniumtriborat in Wasser zu bestreichen. Hierzu löst man Borsäure in warmem Wasser auf und setzt Ammoniak bei. Die mit dieser Lösung getränkten Gipsstücke werden abgespült und getrocknet. Die Oberfläche wird nach zwei Tagen ziemlich hart und soll sogar in Wasser unlöslich sein, während die Härtung im Innern nur ganz langsam fortschreitet. Diese Methode konnte der großen Zeitbeanspruchung wegen nicht in Frage kommen.

Eine vollständige Härtung des Gipses soll nach *Dennstädts* Methode dadurch erreicht werden, daß man Flüssigkeiten anwendet, welche unmittelbar nach dem Tränken im Innern erstarren oder gerinnen und sich demnach nicht mehr an die Oberfläche bewegen können. Als solche benützt er gelöste Kieselsäure. Nach der *Grahamschen* Methode wird eine 5%-Lösung von Kieselsäure durch Kochen im Glaskolben eines Dialysators bis zu einer Konzentration von 15% eingedampft. Wenn die Lösung offen stehen bleibt, dann gerinnt sie schon nach kurzer Zeit, und es scheidet sich an ihrer Oberfläche Kieselsäure ab, das, einmal eingesetzt, sich durch die ganze Masse fortpflanzt. Läßt man daher ein Gipsstück sich mit einer solchen Lösung vollsaugen, stellt es darauf zum Trocknen an einen mäßig warmen Ort, so gerinnt die ganze Lösung und die sich abscheidende Kieselsäure füllt die Poren. Diese Prozedur kann etliche Male wiederholt werden. Zum Schlusse tränkt man den luftgetrockneten Gips in 60 bis 70° C heißgesättigter Bariumhydroxydlösung für kurze Zeit, spült lauwarm ab und legt zum Trocknen weg. Die mit dieser Methode erhaltenen Resultate sind weder direkt positiv noch absolut negativ und verlangen weitere Versuchsreihen, so daß es heute verfrüht wäre, ein Urteil zu fällen. Erwähnt sei aber doch, daß das mehrmalige Tränken und Trocknen viel Zeit in Anspruch nimmt und wie fast bei allen Härtemethoden nicht stets ein konstantes Resultat, sondern große Variationen ergab, trotz scheinbar stets gleicher Arbeitsweise.

Im folgenden sollen noch jene acht Methoden Erwähnung finden, die zu prüfen wert erschienen und über die damit erzielten Resultate anschließend vergleichend gesprochen wer-

den soll. Die erste Methode besteht darin, daß man die Proben mit einer Lösung von Natriumkarbonat bestreicht oder sie in einer solchen tränkt. Diese Methode hatte aufs erste etwas Bestechendes an sich, da sie außerordentlich einfach ist und mit dem Gips ein Kalziumkarbonat ergeben soll nach der Formel:

$$CaSO_4 + Na_2CO_3 = CaCO_3 + Na_2SO_4$$

von dem eine besondere Härte erwartet wird. 1%-Lösungen ergaben aber noch keinen Effekt, es mußten deshalb konzentrierte Lösungen verwendet werden. Diese Methode, die *Loewe* und *Wustrow* empfehlen, ließ aber doch Bedenken aufkommen bezüglich des sich bildenden Natriumsulfates. Na_2SO_4 ist ein leichtlösliches Salz, und es war deshalb zu befürchten, daß der Gips statt hart zu bleiben während der Vulkanisation gar aufgelöst würde, was in der Tat der Fall war.

Die zweite Methode bestand darin, daß der Gips auf 50 bis 60° C erwärmt und dann für 30 Minuten in eine warme, konzentrierte Bariumchloridlösung getaucht wurde. Darnach in eine Seifenlösung gelegt oder noch besser mit einem weichen Pinsel und fetter Seife «eingeseift» und darnach abgespült. Die so behandelten Stücke mußten alle die Eigenschaft zeigen, für Wasser unempfindlich zu sein, d. h. ein Wassertropfen auf die Oberfläche gebracht, durfte nicht aufgesogen werden, sondern mußte sich verhalten wie ein Quecksilbertropfen.

Die dritte Methode bestand einfach darin, daß der Gips, wie *Gysi* schon angegeben, mit einer Wasserglaslösung bestrichen wurde. Dazu wurde eine schwach konzentrierte Lösung verwendet.

Die vierte Methode glich der zweiten und hatte nur zum Unterschied, daß vor dem Einbringen in $BaCl_2$-Lösung der Gips erst in eine warm konzentrierte Boraxlösung für eine halbe Stunde getaucht wurde. Darauf wurden die Proben derselben Prozedur unterzogen, wie sie in der zweiten Methode beschrieben wurden.

Die fünfte Methode sollte den übrigen das voraus haben, daß die durch sie behandelten Gipse nicht nur gehärtet, sondern auch für Wasser unangreifbar sein sollten. Das Verfahren

ist folgendes: Die zu härtenden Gipsstücke wurden durch Erhitzen vollständig entwässert. Hierauf tauchte man sie in eine erwärmte Lösung von Bariumhydroxyd, in welcher sie zwei Stunden verweilen. Hierbei soll eine allmähliche Erhärtung des Gipses eintreten. Darnach kommen die Stücke für zwei Stunden in eine 10%-Oxalsäurelösung. Nach Angaben des Erfinders soll jetzt der Gips eine Härte haben, die die des Marmors übertreffe und für Wasser absolut unangreifbar sein. Den chemischen Vorgang seines Verfahrens denkt sich der Erfinder wie folgt:

$$CaSO_4 + Ba(OH)_2 = BaSO_4 + Ca(OH)_2$$

$$Ca(OH)_2 + \begin{matrix} COOH \\ | \\ COOH \end{matrix} = \begin{matrix} COO \\ | \\ COO \end{matrix} \!\!\rangle Ca + 2H_2O.$$

Durch die Imprägnierung mit Bariumhydroxyd wird Gips in Bariumsulfat und Kalziumhydroxyd überführt. Ersteres soll wasserunlöslich sein (es ist nur schwerer löslich als Gips), letzteres soll durch Überführen in Kalziumoxalat ebenfalls unlöslich gemacht werden (d. h. auch das Kalziumoxylat ist nur schwerer löslich als Gips). Der darin geborgene Gedanke, die Oberfläche des Gipses hart und zugleich wasserunlöslich zu machen durch Überführen des Gipses in Bariumsulfat und oxalsaures Kalzium, war einer Nachprüfung wert, und in der Tat wird der damit behandelte Gips fast doppelt so hart.

Die sechste Methode, die auch von *Gysi* empfohlen wurde, besteht einfach darin, daß man das Gipsstück für längere oder kürzere Zeit in eine heiß konzentrierte Lösung von Borax bringt. Ein Einfluß der Dauer des Verweilens in der Lösung oder dem Grad des Wassergehaltes des Gipses vor dem Eintauchen konnte nicht beobachtet werden, immerhin aber das, daß ein 24stündiges Verweilen etwelch schlechtere Resultate ergab als nur ein solches von ein oder zwei Stunden. Diese Methode ist außerordentlich praktisch, einfach und billig.

Als Zusatzmittel zum gießbaren Gipsbrei, die dem Gipsguß schon bei seinem Erstarren eine größere Härte verleihen sollen, wurden u. a. Borax und gelöschter Kalk empfohlen. Der Zusatz von Boraxpulver verzögert die Abbindung. Setzt

man nur wenig zu viel bei, so erhärtet der Gips überhaupt nicht mehr oder löst sich dann während der Vulkanisation. Frisch gelöschter Kalk als Härtemittel wurde in den nächsten zwei Versuchsmethoden probiert.

Die siebente und achte Methode sind im Prinzip ganz gleich. Sie bestehen darin, daß man dem Gipspulver frischgelöschten, feinstgesiebten Kalk beimengt. Ein Mengenverhältnis von 6 Gips zu 1 Kalk hat die besten Resultate ergeben. Man verarbeitet dieses Gemenge wie gewöhnlichen Gips. Nachdem der Gipsguß erstarrt und die Masse gut ausgetrocknet ist, tränkt man die fertige Probe in einer Sulfatlösung, deren Base durch Kalk fällbar ist und einen unlöslichen Niederschlag gibt. Am besten eignen sich dazu das Ferrosulfat und Zinksulfat. Der in den Poren des Gipses enthaltene Kalk zersetzt das Sulfat unter Bildung zweier unlöslicher Körper: Kalziumsulfat und Oxyd, welche die Poren des Gipses vollkommen füllen.

Wendet man Zinksulfat an, so bleibt der Gips weiß; mit Ferrosulfat nimmt der Gips die für das Eisenoxyd charakteristische rostbraune Färbung an. Ein Maximum an Härte und Festigkeit wird erreicht, wenn man das Kalk-Gips-Gemenge so rasch als möglich in mitteldicker Mischung anrührt. Vor dem Härten mit Ferro- oder Zinksulfat muß der Gips gut trocken sein, damit die Lösung besser eindringt. Letztere soll warm gesättigt zur Anwendung kommen. Der in den Poren des Gipses befindliche Kalk geht mit den Metallsulfaten folgende Reaktion ein:

$$Ca\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + ZnSO_4 = CaSO_4 + ZnO + H_2O.$$

Es entsteht also Gips und wasserunlösliches Zinkoxyd, welches die Gipsporen vollständig füllt.

*

Die Härte, die durch je eine dieser acht Methoden erzielt wurde, wurde stets mit der Kugeldruckprobe bestimmt und eine Kugelbelastung von $P = 4$ kg gewählt. Im Diagramm

der Fig. 11 sind auf der Abszisse die verschiedenen acht Härtungsmethoden, und auf der Ordinate die Härtezahlen H in kg/mm² für $P = 4$ kg eingezeichnet worden. Kurve 1 repräsentiert die Härtewerte, die der unbehandelte, zu den Nachhärtungsversuchen verwendete Gips aufwies. Bei der Teilung

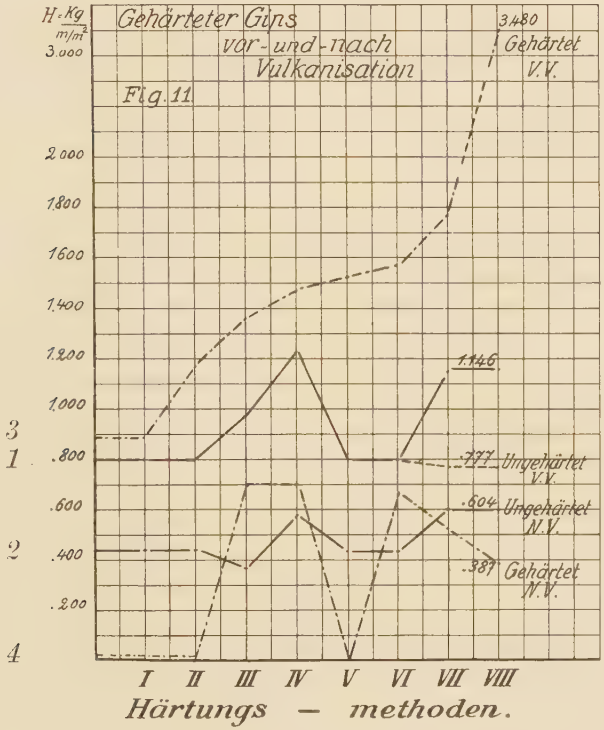

Fig. 11.

der Kurve bei Nr. VII und VIII gelten die beiden oberen Werte von 1,146 für den reinen unvermischten Gips, die beiden unteren von 0,777 für die mit dem gelöschten Kalk versehenen Gipsproben. Wir ersehen daraus, daß der Zusatz von gelöschtem Kalk allein die Härte des unvermischten Gipses herabsetzt. Kurve 2 repräsentiert die Werte derselben Proben der Kurve 1, nachdem diese einer Vulkanisation ausgesetzt waren. Die Härtewerte des unbehandelten Gipses sind also durch die

Vulkanisation vom Stand der Kurve 1 auf den der Kurve 2 gefallen. In Kurve 3 sind alle diejenigen Werte zusammengestellt, die erhalten wurden, nachdem man die entsprechenden Gipsproben der Kurve 1 einer Nachhärtungsprozedur unterworfen hatte. Die Differenz zwischen Kurve 1 und Kurve 3 stellt den durch die entsprechenden Härtungsmethoden erzielten Gewinn dar. Der Gewinn der ersten vier Methoden ist nicht so groß und überzeugend wie der der letzten vier; immerhin aber geht daraus hervor, daß alle angewendeten Methoden ein positives Resultat zeitigten. Besonders imponiert der steile Aufstieg des letzten Teils der Kurve. Bedauerlich dabei ist nur, daß während alle anderen Methoden die Farbe des Gipses unberührt lassen, diese letzte zufolge der Fällung des Kalziumhydroxyds durch Ferrosulfat zu Eisenoxyd dem Gips die dem FeO charakteristische rostbraune Farbe mitteilt. Einige Bedenken, daß der so präparierte Gips der Kautschukvulkanisation nachteilig sein könnte, indem das Eisen dem Kautschuk bekanntlich den Schwefel «stiehlt», da die Affinität des Eisens zum Schwefel größer ist als die des Kautschuks und damit dem letzteren die Möglichkeit zu erhärten genommen würde, konnten durch einige Vulkanisationsversuche mit Kautschuk, wobei dieser gut hart wurde wie jeder unter den üblichen Bedingungen vulkanisierte, zerstreut werden. Die Härte, die mit der V, VI und VII Härtungsmethode erzielt wurde, ist gerade doppelt so groß als die des unbehandelten Gipses. Alle diese Methoden sind aber nur dann von Bedeutung für uns, wenn sie den Gips auch gegen die Einflüsse der Vulkanisation widerstandsfähig machen.

Alle mit irgendeiner Methode nachgehärteten Proben wurden deshalb einer Vulkanisation unterzogen, um ihre Widerstandsfähigkeit zu prüfen. Um eine etwas auftretende Beeinflussung der Härtungsmethode resp. der dabei verwendeten Chemikalien auf die Vulkanisation des Kautschuks zu erfahren, wurde mit allen Proben auch ein genügend großes Stück Kautschuk mit vulkanisiert. Einen nachteiligen Einfluß auf das Vulkanisationsprodukt durch die verwendeten Salze konnte nicht konstatiert werden. Hingegen machte der Großteil der vulkanisierten Gipsproben einen ganz bedenk-

lichen Eindruck. Bei Methode I ist, wie zu erwarten war, alles Natriumsulfat in Lösung gegangen und damit der Gips durch und durch so weich geworden, daß die Kugel durch das Eigengewicht des Hebels ins Bodenlose versank. Derselbe Effekt war mit Methode II und V erreicht. Die imponierenden Härtezahlen, die mit den Härtungsmethoden VII und VIII erreicht worden sind, sind ebenfalls auf einen kläglichen Rest herabgesunken, ihre Werte sind durch die Vulkanisation sogar unter die Härtewerte desselben Gipses, ungehärtet aber auch vulkanisiert gefallen.

Zu positiven Resultaten haben allein die Härtungsmethoden III, IV und VI geführt, wie aus der Position ihrer Härtezahlen im Diagramm hervorgeht. Aber auch von diesen werden nicht alle unbestritten bleiben können. Der Aufwand an Zeit, Mühe und Material bei der 4. Methode steht in keinem Verhältnis zum Gewinn und muß deshalb ausgeschlossen werden. Auch die Methode, das Modell mit Wasserglas zu bestreichen, ist nicht absolut einwandfrei, denn es ist eine Tatsache, daß Wasserglas oft eine Schicht hinterläßt oder daß auf dem Modell während des Trocknens sich ein feiner Kristallfilz bildet. Bleibt noch das von *Gysi* empfohlene Nachhärten der Modelle mit heiß konzentrierter Boraxlösung. Ist der Härtegewinn auch nicht überwältigend, so bleibt doch die Tatsache bestehen, daß boraxgehärtete Modelle nach Vulkanisation immer noch eine um ca. 10 kg/cm² größere Festigkeit aufweisen als ungehärteter; auf unser oben erwähntes Beispiel übertragen, macht das für das Modell ein Festigkeitsplus von 540 bis 600 kg aus, was nicht außer acht gelassen werden soll.

Dies bleibt aber nicht der einzige Gewinn. Im Diagramm der Fig. 12 sind nochmals Werte von Messungen der Expansion dargestellt. Wir finden hier nochmals Angaben über die Größe der Expansion I, II und III von 60 Sekunden und 10 Sekunden lang gerührtem Gips, von solchem, in dessen Anrührwasser erst 3% Alaun oder 2,5% Kochsalz aufgelöst wurde. Die hier wiedergegebenen Daten sind von einem anderen Gips gewonnen worden als die in Fig. 2 niedergelegten, stimmen aber mit diesen überein. Dann finden wir in Fig. 12 aber

noch Kurven von mit Borax gehärtetem Gips und eine solche, bei der dieser nach Methode VII mit feinstgelöschtem Kalk und Zinksulfat gehärtet wurde. Der Verlauf dieser beiden letzteren Kurven zeigt, daß neben der Härtung auch eine große Hinten-

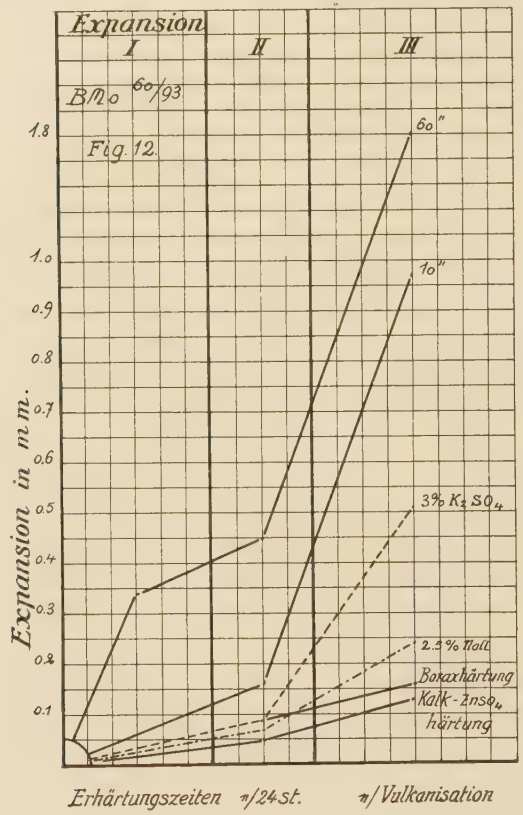

Fig. 12

anhaltung der III. Expansion stattgefunden hat. Betrachten wir im besonderen die Kurve der Gipsproben, die mit Borax gehärtet wurden, so ersieht man, daß neben dem Gewinn an Härte auch während der Vulkanisation die Expansion nur ganz unbedeutend ansteigt.

Gerade dieser doppelte Gewinn an Härte und Hintenanhaltung der III. Expansion rechtfertigen es, dieser einfach

zu handhabenden Methode der Boraxhärtung das Wort zu reden. Ein zu härtendes Modell wird nach dem Erstarren des Gipses nach Möglichkeit etwas getrocknet. Es besteht aber keine Notwendigkeit abzuwarten, bis es absolut trocken ist, es genügt, wenn das Modell sich nicht mehr feucht anfühlt. Dann bringen wir dieses in eine heiß konzentrierte, noch warme Boraxlösung für eine halbe Stunde, spülen kurz ab und lassen es trocknen. Das Tränken in der warmen Boraxlösung wird mit Erfolg ein zweites Mal wiederholt. Die mit dieser Methode zu härtenden Gipsmodelle dürfen selbstverständlich kein Salz enthalten, auch sind nur gute Resultate zu erhalten, wenn zur Herstellung des Gipsbreies mindestens ein mitteldickes Gemisch verwendet wurde.

*

Zusammenfassung.

Aus den vorliegenden Untersuchungen geht mit aller Deutlichkeit hervor, daß der zu unseren Arbeiten benötigte Modellgips allgemein einer viel eingehenderen Würdigung und Beachtung, seine Behandlung viel größerer Sorgfalt bedarf, wenn es sich darum handeln soll, seine bestmöglichsten Eigenschaften für unsere Zwecke dienstbar zu machen. Nur dann, wenn allen Anforderungen und Eigenartigkeiten des Materials weitgehendst Rechnung getragen wird, gelingt es mit dem uns zur Verfügung stehenden Gips, die Resultate mühevollster Arbeit dem idealen Ziele näherzubringen. Selbst die beiden unerwünschtesten Eigenschaften des Gipses, die Expansion und die ungenügende Härte, lassen sich zu unserem Vorteile lenken und etwas bessern. Ein anzustrebendes Ideal wird es aber bleiben, ein Material zu finden, das alle Vorteile des Gipses verbunden mit Ausdehnungslosigkeit und größter Härte auf sich vereinigt.

Handelt es sich darum, mit dem uns zur Verfügung stehenden Gips ein Modell herzustellen, das uns als formgebendes Mittel zur Kautschukvulkanisation dienen soll, dann werden

wir folgendes beobachten: Der zur Verwendung kommende Gips sollte immer trocken gelagert, vor Feuchtigkeit geschützt, am besten immer frisch von der Gipsmühle bezogen sein. Als Anmachwasser diene möglichst reines, kaltes Wasser, in welches man das Gipspulver nicht löffelweise einwirft, sondern so rasch einstreut, als es vorweg das Wasser aufnimmt. Das Einstreuen muß so lange fortgesetzt werden, bis der Wasserspiegel verschwunden und die letzten Wasserreste aufgenommen sind, so daß der Gips, die Oberfläche bildend, nur gerade noch feucht erscheint. Mit einem reinen Löffel oder Spatel soll der Gipsbrei kräftig, aber kurz zu sahneartiger Konsistenz gerührt werden. Vom Herstellen vieler Modelle zu gleicher Zeit wollen wir Abstand nehmen, da der so hergestellte Gipsbrei erstarren würde, bevor mehrere Abdrücke regelrecht ausgegossen sind. Um dies zu verhindern, wird gewöhnlich der Gipsbrei dünner angemacht, was dann aber eine beträchtliche Härteeinbuße zur Folge hat. Auch werden wir jedes Mittel, das geeignet ist, die Abbindezeit zu verkürzen, vermeiden, da alle diese die Expansion des erstarrten Gipses bedeutend vergrößern (außer den Katalysatoren) und die Härte sehr herabsetzen, auf die wir doch während dem Kautschukpressen und während der Vulkanisation besonders rechnen. Um die größtmöglichste Härte des Modells zum Kautschukpressen zu reservieren, sollten die wachsausgeschwemmten Muffeln nicht im Wasserbad, sondern in einer Art Brutschrank getrocknet und vorgewärmt werden, da der trockene Gips eine viel größere Widerstandsfähigkeit hat als feuchter. Zum Kautschukpressen selbst beachte man, daß nicht zu viel Kautschuk eingelegt wird. Besser ist es, unter zwei- oder dreimaligem Pressen immer die Muffel nochmals zu öffnen und sukzessive die nötige Kautschukmenge zu stopfen, da damit erreicht wird, daß kein Kautschuküberschuß durch die Kraft der Presse den Gips komprimiert. Auch bedenke man während des Pressens stets, daß es einer sehr kleinen Kraftanstrengung bedarf, um schon einen sehr großen Druck auf die Muffel auszuüben. Schon die Spannkraft einer zwischen Preßteller und Muffel eingespannten Feder von nur 200 kg genügt vollkommen, einen richtig vorgewärmten Kautschuk in Form zu

pressen und die Muffel zu schließen. Allerdings darf dabei die Schraube der Presse nicht so viel zugedreht werden, bis sich die einzelnen Federumgänge berühren, da dadurch die Wirkung der Feder selbst illusorisch und nur als Kraftübertragungsmittel dienen würde. Dem großen Ausdehnungskoeffizienten des Kautschuks sollte zum mindesten dadurch Rechnung getragen werden, daß man den von *Snow* angegebenen Ringkanal und am hinteren Ende der Platte diesen mit genügend großen Radialabzugskanälen verbindet. Die Vulkanisation des Kautschuks selbst nehme man nach den von *Wirz* gegebenen Regeln vor. Die Muffel sollte zur Vulkanisation des Kautschuks stets im Dampfraume des Kessels stehen, da dadurch der Gips viel weniger an Härte einbüßt. Es ist absolut nicht notwendig, einen Vulkanisator zu dreiviertel Teil seines Fassungsvermögens mit Wasser zu füllen, es genügt nach den gemachten Versuchen vollkommen, wenn so viel Wasser im Kessel ist, daß gerade die unterste Muffel damit knapp bedeckt wird, denn das Wasser dient ja lediglich dazu, die Muffeln auf 150° bis 160° C zu erhitzen, da erst bei dieser Temperatur die Verbindung zwischen Kautschuk und Schwefel sich vollzieht. Da man Wasser aber nur bis auf 100° C erhitzen kann, setzt man es unter Druck und erzielt eine Wasserdampfatmosphäre, in der sich die Vulkanisation vollzieht. Zur Erzeugung dieser Wasserdampfkonzentration braucht es aber bei dieser Temperatur und dem Druck von 6 bis 8 Atmosphären nur ein kleines Quantum Wasser, das je nach Volumeninhalt des Kessels variiert. Die Vulkanisation des Kautschuks verlangt nicht Wasser noch Druck, sondern Hitze. Nur um dies zu erreichen, wird Wasser unter Druck gesetzt. Daß die Kautschukvulkanisation nicht des Wassers noch dieser Zahl Atmosphären Druck bedarf, erinnern wir uns an den Versuch von *Gysi*, der gezeigt hat, daß man den Kautschuk ebensogut in jeder gewöhnlichen offenen Pfanne vulkanisieren kann, wenn man statt Wasser Glyzerin verwendet, da dessen Siedepunkt erst bei 290° C liegt. Zur Kautschukvulkanisation werden wir also vorteilhaft die Muffeln immer so stellen, daß sie nur im Dampfraume des Kessels sind. Der unvermeidlichen Härteeinbuße des Gipses durch die Vulkanisation begegnen wir am

besten durch Nachhärten der Modelle in heißkonzentrierter Boraxlösung, womit zugleich auch die dritte Expansion auf ein Minimum herabgedrückt wird.

* * *

Literaturverzeichnis.

1. *Ackermann, F.* Schweiz. Monatsschr. f. Zahnheilk. 1924/S. 391.
2. *Astruc, A.* und *Juillet, A.* Journal Pharm. et Chim. 1924.
3. *Bach, C.* Elastizität und Festigkeit 1920.
4. *Bakker, B. R.* Schweiz. Monatsschr. f. Zahnheilk. 1923 S. 251.
5. *Bakker, B. R.* Dental Cosmos 1916 S. 497.
6. *Bardenheuer, P.* Härteprüfungen durch die Kugelfallprobe, Diss. 1921.
7. *Bennstein. M.* Deutsche Zahn. Wochenschr. 1919 (26 u. 30).
8. *Bennstein, M.* Beiträge zur Kenntnis der physik.-chem. Eigenschaften des Gipses. Diss. Berlin 1920.
9. *Bernoulli, C.* Vademecum des Mechanikers 1888.
10. *Brunton, W.* Dental Record 1912.
11. *Cavazzi, A.* Gazz. chim. ital. 42 1912 II 626.
12. *Cavazzi, A.* Chem. Zentralblatt 1913 I 885.
13. *Cavazzi, A.* Kolloid. Zeitschrift 1913 S. 108 u. S. 196.
14. *Chamberlin, H.* Dental Cosmos 1866.
15. *Le Chatelier.* Tonindustrieztg. 1905.
16. *Cullough, M.* Intern. Dental Journal 1904 VIII. 577.
17. *Cullough, M.* Zahntechn. Reform 1904 S. 22 und Schweiz. Monatsschr. f. Zahnheilk. 1904 S. 396.
18. *Dent.* British National Dental Assoc. 1907 S. 1069.
19. *Dodel.* Zahnärztl. Rundschau 1911 S. 704.
20. *Ellerbeck, W. M. L.* Dental Cosmos 1914 S. 1114.
21. *Föppel, A.* Technische Mechanik I 1921.
22. *Föppel, A.* Festigkeitslehre III 1922.
23. *v. Glasenapp, M.* Protok. d. Verb. d. Ver. deutsch. Portlandzementfabr. 1914.
24. *Grünberg.* Österr.-ung. Vierteljahrschr. f. Zahnheilk. 1908 S. 588.
25. *Gysi, A.* Schweiz. Vierteljahrschr. f. Zahnheilk. 1893 I.
26. *Gysi, A.* Schweiz. Vierteljahrschr. f. Zahnheilk. 1918 I. 64.
27. *Gysi, A.* Schweiz. Vierteljahrschr. f. Zahnheilk. 1921 II. 99.

28. Handwörterbuch der Naturwissenschaften Bd. 2 S. 1033.
29. *Hehl, H.* Gipsuntersuchungen, Diss. Göttingen 1922.
30. *Herber, C.* Zahnärztl. Rundschau 1919 V. 37.
31. *Herrenknecht.* Verhandlungen am V. Intern. Zahnärzte-Kongreß 1909 Bd. I 373.
32. *Herrenknecht.* Deutsche Zahnärztl. Ztg. 1919 (6).
33. *Hullet.* Zeitschrift f. physik. Chemie 1901 (556 u. 643).
34. *Hullet.* Zeitschrift f. physik. Chemie Bd. 37 (385).
35. *Hullet.* Zeitschrift f. physik. Chemie Bd. 42 (577).
36. *Keisermann, S.* Koll. chem. Beihefte 1910 (5).
37. *Kennedey, Ed.* Zahnärztl. Rundschau 1926 (399).
38. *Kennedey, Ed.* Items of Interest 1925 (5, 6).
39. *Kick.* Gesetz der proport. Widerstände 1885.
40. *Lavoisier.* Comptes rendues de l'Académie des sciences 1765.
41. *Leod, Mac B.* Korrespondenzbl. f. Zahnärzte 1881 (35).
42. *Leod, Mac B.* Richardson's Practical Treatise on mechanical Dentistry 1900 5th. ed.
43. *Loewe.* Partsch-Bruhn-Kantorowicz, Handb. d. Zahnheilk. III 128.
44. *Lohmann.* Zahnärztl. Rundschau 1918 (39).
45. *Mathis, Ett.* Journal of Nat. Dent. Ass. 1919 (432).
46. *Memmler.* Sammlung Göschen 1914, Härteprüfungen.
47. *Mendheim.* Gipsuntersuchungen, Diss. 1907.
48. *Meyer, Eug.* Zeitschrift d. Ver. d. Ing. 1908.
49. *Michaelis, W.* Koll. Zeitschrift 1905 (5).
50. *Moeser.* Deutsche Monatsschr. f. Zahnheilk. 1898 (152).
51. *Moeser.* Zahnärztl. Wochenblatt XI 540.
52. *Moye, A.* Gewinnung und Verwendung des Gipses. Bibl. d. ges. Technik 1908 Bd. 72.
53. *Orlow.* Journal d. russ. phys.-chem. Gesellschaft 34.
54. *Ostwald, W.* Grundlinien der anorg. Chemie 1900.
55. *Ottenlengui.* Österreich.-ung. Vierteljahrschr. f. Zahnheilk. 1892 (107).
56. *Parreidt.* Handb. d. Zahnersatzkunde 1893.
57. *Pedrotti, M.* Gips und seine Verwendung. Chem. techn. Bibl. 1901 Bd. 247.
58. *Port.* Deutsche Monatsschr. f. Zahnheilk. 1905 (9: 531).
59. *Port.* Korresp.-blatt f. Zahnärzte 1906 (18).
60. *Prothero, J. H.* Dental Digest 1903 (1337).
61. *Prothero, J. H.* Western Dental Journal 1904.
62. *Prothero, J. H.* Dental Review 1905 (896).
63. *Prothero, J. H.* Dental Register 1907 (22).
64. *Ressig, R.* Americ. Journal of Dental Science 1880.

65. *Rohland, P.* Baumaterialienkunde 1902 (13, 14).
66. *Rohland, P.* Koll. Zeitschrift 1907 (2: 199).
67. *Rohland, P.* Koll. Zeitschrift 1913 (61).
68. *Rohland, P.* Der Stuck- und Estrichgips; phys.-chem. Unters. Leipzig 1904.
69. *v. Schwarz, M.* Härteprüfungen. Deutsche Metallindustrie 1926 (2).
70. *Scheff.* Handb. der Zahnheilkunde.
71. *Schoenbeck, F.* Deutsche Zahnärztl. Ztg. 1912 (13: 161).
72. *Schoenbeck, F.* Materialienkunde. Meußer, Berlin 1922.
73. *Smith, Alex.* Anorg. Chemie 1919.
74. *Snow.* Dental Cosmos 1918.
75. *Spence, St.* Dental Cosmos 1882.
76. *Spence, St.* Items of Interest 1902 (169).
77. *Spence, St.* Items of Interest 1902 (721).
78. *Spence, St.* Dental Cosmos 1903 (7).
79. *Spence, St.* Dental Review 1905 (1143).
80. *Spence, St.* Dental Digest 1916 (4: 491).
81. *Spence, St.* Dental Digest 1916 (557).
82. *Spence, St.* Dental Register 1917.
83. *Spence, St.* Dental Summary 1918.
84. *Traube, J.* Koll. Zeitschrift 1919 (62).
85. *Van't Hoff, J. H.* Tonindustrie-Ztg. 1917.
86. *Van't Hoff, J. H.*, etc. Zeitschrift f. physik. Chemie Bd. 45 (257).
87. *Waizenegger.* Forschungsarbeiten.
88. *Wannenmacher.* Deutsche Monatsschr. f. Zahnheilk. 1925 (10).
89. *Wawrziniok, O.* Handb. d. Materialprüfungswesens 1923.
90. *v. Weimarn.* Koll. Zeitschrift 1907.
91. *White.* Dental Cosmos 1895.
92. *Wilson, G.* A manual of Dental Prosthetics 1914 2. ed.
93. *Wirz, R.* Schweiz. Monatsschrift f. Zahnheilk. 1924 (119).
94. *Witzel, J.* Deutsche Monatsschrift f. Zahnheilk. 1898 (486).
95. *Wustrow, P.* Partsch-Bruhn-Kantorowicz. Handb. d. Zahnheilk. III 57 1926.
96. *Zulkowski, K.* Baumaterialienkunde 1899.